

**Licht emittierende Bauelemente  
auf Basis von kolloidalen Quantenpunkten**

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften,  
Abteilung Elektrotechnik und Informationstechnik  
der Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften

genehmigte Dissertation

von

**Svenja Wepfer, M. Sc.**

aus

Duisburg

Erster Gutachter: Prof. Dr. Gerd Bacher  
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Roland Schmechel  
Datum der mündlichen Prüfung: 14. März 2018



*Ein Tag, an dem du nicht lächelst,  
ist ein verlorener Tag.*

– Charlie Chaplin –



Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht.

## Veröffentlichungen:

1. **S. Wepfer**, J. Frohleiks, A.-R. Hong, H. S. Jang, G. Bacher, E. Nannen, „*Solution-processed CuInS<sub>2</sub>-based white QD-LEDs with mixed active layer architecture*“, ACS Appl. Mater. Interfaces 9 (12), 11224 (2017)
2. **S. Wolff**, D. Jansen, H. Terlinden, Y. Kelestemur, W. Mertin, H. V. Demir, G. Bacher, and E. Nannen, “*Implementation of graphene multilayer electrodes in quantum dot light-emitting devices*“, Appl. Phys. A 120, 1197 (2015)

## Konferenzbeiträge:

1. **S. Wepfer**, A.-R. Hong, H.S. Jang, G. Bacher and E. Nannen, “*CuInS<sub>2</sub> quantum dots for applications in white QD-LEDs*“, (Poster) QD 2016, Jeju, Korea, 22.05. - 27.05.2016
2. **S. Wolff**, D. Luebke, A.-R. Hong, H.S. Jang, D. Andrzejewski, S. Berger, M. Epple, G. Bacher and E. Nannen, “*CuInS<sub>2</sub> (CIS) Quantum Dots (QDs) for application in large-area white QD-LEDs*“ (Vortrag) Nanotextology 2015, Thessaloniki, Griechenland, 04.07. - 11.07.2015
3. **S. Wolff**, S. Sanders, K. Dunkhorst, Y. Kelestemur, W. Mertin, H. V. Demir, G. Bacher, E. Nannen, “*Implementation of graphene electrodes in nanoparticle light emitting devices*“ (Vortrag) SPIE International Symposium OPTO 2014 Integrated Optoelectronic Devices, San Francisco, CA, USA, 03.-07.02.2014

## Auszeichnungen:

1. QD2016 JACS Outstanding Poster Award (Korea, Jeju 2016): “*CuInS<sub>2</sub> quantum dot for application in large-area white QD-LEDs*“
2. SPIE 2014 Green Photonics (USA, San Francisco 2014) Award for Solid State Lighting and Displays: “*Implementation of graphene electrodes for nanoparticle light-emitting devices*“

## Weitere Veröffentlichungen:

1. J. Frohleiks, F. Wefers, **S. Wepfer**, A.-R. Hong, H. S. Jang, E. Nannen, " *CuInS<sub>2</sub>-Based Quantum Dot Light-Emitting Electrochemical Cells (QLECs)*", Adv. Mater. Technol. 2, 1700154 (2017)
2. S. Daumann, D. Andrzejewski, M. Di Marcantoni, U. Hagemann, **S. Wepfer**, F. Volkommer, G. Bacher, M. Epptle, E. Nannen, " *Water-free*" synthesis of ZnO quantum dots for application as electron injection layer in light-emitting electrochemical cells", J. Mater. Chem. C 5, 2344-2351 (2017)
3. J. Frohleiks, **S. Wepfer**, Y. Kelestemur, H. V. Demir, G. Bacher, E. Nannen, " *Quantum Dot/Light-Emitting Electrochemical Cell Hybrid Device and Mechanism of its Operation*", ACS Appl. Mater. Interfaces 8, 224692 (2016)
4. C. Punckt, F. Muckel, **S. Wolff**, I. A. Aksay, C. A. Chavarin, G. Bacher, W. Martin " *The effect of degree of reduction on the electrical properties of functionalized graphene sheets*" Appl. Phys. Lett. 102, 023114 (2013)

# Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	IV
Tabellenverzeichnis.....	XII
Abkürzungsverzeichnis.....	XIII
1. Einleitung .....	1
2. Theoretische Grundlagen.....	7
2.1 Eigenschaften von CdSe .....	7
2.1.1 Kristallstruktur von CdSe .....	8
2.1.2 Bandstruktur von CdSe im Volumenhalbleiter .....	9
2.1.3 CdSe-Quantenpunkte .....	11
2.2 Eigenschaften von CuInS <sub>2</sub> .....	18
2.2.1 Kristallstruktur von CuInS <sub>2</sub> .....	19
2.2.2 CuInS <sub>2</sub> -Quantenpunkte .....	21
2.3 Eigenschaften von ZnO-Nanokristallen.....	26
2.3.1 Kristallstruktur von ZnO.....	27
2.3.2 Elektronische Eigenschaften von ZnO .....	27
3. Konzept der QD-LED .....	31
3.1 Entwicklung der QD-LED.....	31
3.2 Funktionsweise von ZnO in QD-LEDs .....	37
4. Experimentelle Grundlagen.....	41
4.1 Aufbau der QD-LEDs .....	41
4.2 Synthesen verschiedener QDs .....	44
4.2.1 Synthese der CdSe/ZnS-QDs .....	44

## Inhaltsverzeichnis

---

4.2.2 Synthese der CdSe/CdS-QDs .....	46
4.2.3 Synthese der ZnO-Nanokristalle.....	48
4.2.4 Synthese der CIS/ZnS QDs mit verschiedenen Liganden .....	52
5. Hilfsschichten in QD-LEDs .....	56
5.1 Entwicklung von Lochhilfsschichten für QD-LEDs.....	56
5.2 Elektroneninjectionsschichten.....	68
5.2.1 QD-LEDs mit einer ZnO-Hilfsschicht .....	69
5.3 Simulation der QD-LEDs .....	74
6. Graphen als transparente Elektrode.....	85
6.1 Der Transferprozess von Graphen.....	86
6.1.1 Ätz- und Transferverfahren.....	87
6.2. Charakterisierung der Graphenelektroden .....	89
6.2.1 Elektrische Eigenschaften der Graphenelektroden .....	90
6.2.2 Topographie der Graphenelektrode.....	91
6.2.3 Raman-Spektroskopie an Graphen.....	95
6.3. Herstellung der QD-LEDs basierend auf Graphenelektroden .....	97
6.4. Elektrische und optische Charakterisierung der QD-LEDs .....	99
7. CuInS <sub>2</sub> /ZnS-QDs für lichtemittierende Bauelemente .....	105
7.1 Präparation der CIS/ZnS-Dispersionen.....	106
7.2 Charakterisierung CIS-basierter QD-LEDs .....	111
7.3 Simulationen zum Einfluss von ZnO auf CIS/ZnS-QD-LEDs .....	117
7.4 Weiße QD-LEDs .....	122
7.4.1 Eigenschaften der QDs .....	125
7.4.2 Schichtbauelemente vs. Mischgeometrie .....	132
7.4.3 Das Mischschicht-Konzept.....	137
8. Zusammenfassung .....	147
Literaturverzeichnis .....	151



---

Anhang.....	169
A1 Technologie der QD-LEDs.....	169
A1.1 Substratvorbehandlung.....	169
A1.2 Präparation der Lochhilfsschichten.....	170
A1.3 Waschen der QD-Dispersionen.....	171
A1.4 Präparation der CdSe/ZnS-QD-Dispersion .....	172
A1.5 Präparation der ZnCdSe/ZnS-QDs-Dispersion .....	174
A1.6 Elektronentransportschicht.....	175
A1.7 Deposition der Metallelektrode .....	175
A2 Charakterisierungsmethoden.....	177
A2.1 Transmissionselektronenmikroskopie .....	177
A2.2 Photoelektronenspektroskopie an Luft.....	177
A2.3 Konfokale Mikroskopie .....	178
A2.4 Absorptionsmessungen.....	179
A2.5 Photolumineszenz-Spektroskopie .....	180
A2.6 Zeitaufgelöste Photolumineszenz-Spektroskopie .....	180
A2.7 Elektrolumineszenz-Spektroskopie .....	181
A2.8 Opto-elektrische Charakterisierung .....	181
A2.9 Bestimmung des Schichtwiderstands.....	182
A2.10 Berechnung der Leuchtdichte .....	183
A2.11 Externe Quanteneffizienz.....	184
A2.12 CIE Charakterisierung.....	185
A3 Simulation .....	188

# Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 1:</b> Schematische Darstellung der Kristallstruktur von CdSe in a) Zinkblende- und b) Wurtzitstruktur, wobei die grünen Kugeln für Cadmiumatome und die lila Kugeln für die Selenatome stehen.....	9
<b>Abbildung 2:</b> Schematische Darstellung der Bandstruktur von CdSe in der Zinkblendestruktur innerhalb der ersten Brillouin-Zone. ....	10
<b>Abbildung 3:</b> Schematische Darstellung eines eindimensionalen Potentialtopfs mit der Breite $w$ und den Wellenfunktionen $\psi(x)$ für $n = 1, 2$ und $3$ . <sup>133</sup> .....	12
<b>Abbildung 4:</b> Schematische Darstellung der Bandstruktur desselben Materials a) im Volumenhalbleiter (Bulk) und b) in einem QD mit einer vergrößerten Bandlücke nach Klimov. <sup>135</sup> .....	15
<b>Abbildung 5:</b> QD-Dispersionen, bestehend aus CdSe/ZnS-QDs mit verschiedener Größen. <sup>35</sup> .....	16
<b>Abbildung 6:</b> Schematische Darstellung der Bandstruktur a) eines CdSe-QDs, b) eines CdSe-QDs mit einer ZnS-Hülle und c) eines CdSe-QDs mit einer CdS-Hülle mit den dazugehörigen Quadraten der Wellenfunktionen für die Löcher ( $ \Psi_h ^2$ ) in Rot und für die Elektronen ( $ \Psi_e ^2$ ) in Blau unter der Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung nach Bozyigit et al.. <sup>139</sup> Die Striche in der Bandlücke stellen schematisch energetische (Oberflächen-) Zustände in der Bandlücke dar.....	17
<b>Abbildung 7:</b> Chalkopyritkristallstruktur für CIS. Dabei stellen die orangenen Kugeln die Schwefelanionen, die grünen Kugeln die Indiumkationen und die blauen Kugeln die Kupferkationen da.....	20
<b>Abbildung 8:</b> Schematische Darstellung der Bandstruktur für CIS als Chalkopyritkristallstruktur innerhalb der ersten Brillouin-Zone am $\Gamma$ -Punkt. ....	21
<b>Abbildung 9:</b> Bandlückenenergie für CIS-QDs als Funktion des Durchmessers für berechnete (durchgehende, gestrichelte und strichpunktierte Linien) und experimentell bestimmte (Kreise) Werte nach Omata et al.. <sup>165</sup> Für die durchgehende Linie wurde das gleiche Confinement Potential für Elektronen und Löcher angenommen. Für die gestrichelte Line wurde ein größeres Confinement Potential für die Löcher als für die	

Elektronen und für die strichpunktierte Line ein größeres Confinement Potential für die Elektronen als für die Löcher angenommen. ....	22
<b>Abbildung 10:</b> Aufnahme von QD-Dispersionen mit einem Cu/In-Verhältnis von 0,7 unter Raumbelichtung (oben) und UV-Beleuchtung (unten). Von links nach rechts wurde der Anteil von ZnS in dem CIS-Kern erhöht. <sup>75</sup> .....	24
<b>Abbildung 11:</b> Zusammenfassung von verschiedenen Rekombinationshypothesen. <sup>73</sup> . 24	
<b>Abbildung 12:</b> a) Absorptions- und PL-Spektrum von CIS-QDs. <sup>102</sup> Inset: Energie des PL-Maximums als Funktion des QD-Radius. <sup>67</sup> .....	26
<b>Abbildung 13:</b> a) Wurtzitkristallstruktur des ZnO und b) Einheitszelle des ZnO. Die blauen Kugeln stellen den Sauerstoff und die grünen das Zink dar. Die Gitterkonstanten sind durch a und c gekennzeichnet. ....	27
<b>Abbildung 14:</b> Schematische Bandstruktur für ZnO in der Wurtzitstruktur nach Meyer et al.. <sup>188</sup> .....	28
<b>Abbildung 15:</b> a) Schematischer Aufbau einer QD-LED mit einer aktiven QD-Schicht und verschiedenen Hilfsschichten. <sup>34</sup> .....	32
<b>Abbildung 16:</b> Energiebandschema der Schichtfolgen ITO, PPV, QDs (CdSe/CdS) und Mg/Ag in einer QD-LED. ....	33
<b>Abbildung 17:</b> Schematischer Aufbau einer QD-LED mit Hilfsschichten auf der Kathoden- und Anodenseite nach Coe et al.. <sup>60</sup> .....	35
<b>Abbildung 18:</b> a) Schematische Darstellung eines ITO-Substrats mit sechs QD-LEDs mit einer emittierenden Fläche von 7 mm <sup>2</sup> , b) Probenhalter zur elektrischen und optoelektrischen Charakterisierung der QD-LEDs und c) geschlossener Probenhalter aus b) .....	43
<b>Abbildung 19:</b> a) Schematischer Aufbau und b) schematisches Bänderdiagramm einer QD-LED mit Hilfsschichten. ....	44
<b>Abbildung 20:</b> a) HAADF TEM-Aufnahme <sup>127</sup> , b) hochaufgelöste TEM-Aufnahme <sup>127</sup> und c) PL-Spektrum der CdSe/ZnS-QDs. In dem Inset von c) ist die QD-Dispersion unter UV-Beleuchtung <sup>127</sup> zu sehen. ....	46
<b>Abbildung 21:</b> a) TEM-Aufnahme der CdSe/CdS-QDs, b) detaillierter Ausschnitt einer TEM-Aufnahme von CdSe/CdS-QDs und c) PL-Spektrum von der QD-Dispersion. Im Inset ist die QD-Dispersion unter UV-Beleuchtung zu sehen. ....	48
<b>Abbildung 22:</b> TEM-Aufnahmen von ZnO-NA a) und d), (S)TEM-Aufnahme von ZnO-UDE1 b) und e) und TEM-Aufnahme von UDE2 c) und f).....	51
<b>Abbildung 23:</b> a) Dodecanthiol (DDT) und b) Oktanthiol (OTT) Liganden.....	52

<b>Abbildung 24:</b> a) STEM-Aufnahme von CIS/ZnS-QDs, b) detaillierte STEM-Aufnahme von CIS-QDs und c) PL-Spektrum von CIS/ZnS-QDs in Lösung. In dem Inset ist eine CIS/ZnS-Dispersion in Hexan unter UV-Beleuchtung zu sehen.....	54
<b>Abbildung 25:</b> Schematische Darstellung der Bänderdiagramme für a) eine einfache QD-LED ohne Hilfsschichten (Bauelement A), b) eine QD-LED mit PEDOT:PSS (Bauelement B) und c) eine QD-LED mit PEDOT:PSS und poly-TPD als Lochhilfsschichten (Bauelement C). .....	57
<b>Abbildung 26:</b> PESA-Spektren von PEDOT:PSS (graue Punkte) und poly-TPD (blaue Punkte). .....	58
<b>Abbildung 27:</b> IU-Kennlinien von QD-LEDs ohne Lochhilfsschichten, mit PEDOT:PSS, mit PEDOT:PSS und poly-TPD und der Referenz aus ITO und Al in a) linearer und b) doppellogarithmischer Auftragung. Die Fläche der QD-LEDs beträgt 7 mm <sup>2</sup> . .....	59
<b>Abbildung 28:</b> Leuchtdichte der QD-LEDs (A) als Funktion der Spannung ohne Hilfsschichten sowie mit PEDOT:PSS (B), PEDOT:PSS und poly-TPD (C) in a) linearer und b) logarithmischer Darstellung. ....	61
<b>Abbildung 29:</b> a) Externe Quanteneffizienz und b) Stromeffizienz als Funktion der Spannung für QD-LEDs ohne Hilfsschicht (A) sowie mit nur PEDOT:PSS (B) und PEDOT:PSS und poly-TPD (C) als Hilfsschichten in logarithmischer Darstellung. ....	63
<b>Abbildung 30:</b> Normierte EL-Spektren für verschiedene Spannungen einer QD-LED mit PEDOT:PSS für 5 bis 7 V. Inset: EL-Spektren mit relativen Intensitäten (5 bis 7 V) .....	65
<b>Abbildung 31:</b> a) Normierte EL-Spektren bei verschiedenen Spannungen für eine QD-LED mit PEDOT:PSS und poly-TPD als Lochhilfsschichten. Inset: EL-Spektren mit absoluten Intensitäten. b) Logarithmische Darstellung der EL-Spektren aus a). ....	66
<b>Abbildung 32:</b> EL-Spektren einer QD-LED mit PEDOT:PSS (blaue Linie) und einer Kombination aus PEDOT:PSS und poly-TPD (rote Kennlinie) als Lochhilfsschichten bei einer angelegten Spannung von 7 V in a) relativen und b) normierten Intensitäten. ....	67
<b>Abbildung 33:</b> Schematisches Bänderdiagramm für eine QD-LED a) ohne und b) mit ZnO. Die angegebenen Werte für QDs gelten für den Kern (CdSe) und nicht für die Hülle (ZnS). .....	69
<b>Abbildung 34:</b> Exemplarische IU-Kennlinien für QD-LEDs mit verschiedenen ZnO-Hilfsschichten bzw. ohne ZnO-Hilfsschicht in a) linearer und b) logarithmischer Darstellung. ....	70

<b>Abbildung 35:</b> Leuchtdichte für QD-LEDs mit verschiedenen ZnO-Hilfsschichten bzw. ohne ZnO-Hilfsschicht in a) linearer und b) logarithmischer Darstellung als Funktion der Spannung. Die Schnittpunkte der grau gepunktete Linie und den jeweils pink (w/o ZnO), grün (ZnO-NA) und blau (hell: ZnO-UDE1; dunkel: ZnO-UDE2) gepunkteten Linie markieren die Spannungen, bei denen $1 \times 10^{-3} \text{ cd/m}^2$ erreicht werden. ....	72
<b>Abbildung 36:</b> a) Externe Quanteneffizienz und b) Stromeffizienz als Funktion der Spannung für QD-LEDs ohne Hilfsschicht auf der Kathodenseite bzw. mit verschiedenen ZnO-Hilfsschichten.....	73
<b>Abbildung 37:</b> a) EL-Spektren und b) normierte EL-Spektren für QD-LEDs ohne bzw. mit verschiedenen ZnO-Hilfsschichten bei einer angelegten Spannung von 6 V. In dem Inset ist die Emission logarithmisch als Funktion der Wellenlänge aufgetragen. Hierbei wird sichtbar, dass eine Emission des poly-TPDs durch die Implementierung der ZnO-Hilfsschicht nicht mehr detektierbar ist. ....	74
<b>Abbildung 38:</b> Simulierte JU-Kennlinien für Bauelemente mit unterschiedlich vielen Hilfsschichten a) linear und b) in logarithmischer Darstellung. ....	76
<b>Abbildung 39:</b> Simulierte Intensitätskennlinien für Bauelemente mit unterschiedlich vielen Hilfsschichten a) linear und b) in logarithmischer Darstellung. ....	78
<b>Abbildung 40:</b> Aus den Simulationen berechnete EQE ( $I_{\text{Int}}/I$ ) für Bauelemente mit unterschiedlich vielen Hilfsschichten als Funktion der Spannung in logarithmischer Darstellung. ....	78
<b>Abbildung 41:</b> Experimentell bestimmte Stromdichte-Spannungs-Kennlinien und b) Intensitäts-Spannungs-Kennlinien von QD-LEDs mit unterschiedlich vielen Hilfsschichten in logarithmischer Darstellung. ....	80
<b>Abbildung 42:</b> Simulierte Ladungsträgerdichten für die Elektronen (n: schwarz) und die Löcher (p: grün) für a) QDs, die zwischen einer ITO- und einer Al-Elektrode eingebettet sind, b) eine QD-LED mit PEDOT:PSS und QDs, c) eine QD-LED mit PEDOT:PSS, poly-TPD und QDs, d) eine QD-LED mit PEDOT:PSS, poly-TPD, QDs und ZnO-NA und e) mit PEDOT:PSS, poly-TPD, QDs und ZnO-UDE.....	82
<b>Abbildung 43:</b> Nasschemischer Transferprozess von Graphen: a) CVD-Graphen auf einer Kupferfolie, b) CVD-Graphen auf einer Kupferfolie mit einer PMMA-Schutzschicht, c) das Schichtpaket aus b) in einer $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Ätzlösung, d) Graphen mit PMMA-Schutzschicht ohne Kupferfolie in einer $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Ätzlösung, e) Graphen mit einer PMMA-Schutzschicht in einem Reinstwasserbad, f) Graphen mit einer PMMA-Schutzschicht in einer 10 %igen HCL-Lösung, g) Graphen mit einer PMMA-	

Schutzschicht in einem Gemisch aus Reinstwasser und Isopropanol (10:1), h) Graphen mit einer PMMA-Schutzschicht nach dem Transfer auf einem Glassubstrat und i) Graphen nach dem Entfernen des PMMAs auf einem Glassubstrat (Graphenelektrode)	89
<b>Abbildung 44:</b> Schichtwiderstand als Funktion der Transmission für Mono-, Bi- und Trilagen-Graphenelektroden im Vergleich zu ITO. Das Inset zeigt eine 12 x 12 mm <sup>2</sup> große Graphenelektrode. Das asymmetrische Aussehen der Elektrode kommt durch einen schrägen Aufnahmewinkel zustande.	91
<b>Abbildung 45:</b> 3D-Topographieaufnahme eines Glassubstrats.	92
<b>Abbildung 46:</b> 3D-Topographie einer transferierten Monolage Graphen	93
<b>Abbildung 47:</b> 3D-Topographieaufnahme eines Al-Elektrode auf einem Bauelement mit einer Monolage Graphen als transparente Elektrode gefolgt von PEDOT:PSS, poly-TPD, QDs und einer Al-Elektrode.	94
<b>Abbildung 48:</b> Typische Raman-Spektren für a) Graphit und Graphen <sup>300</sup> und b) verschieden viele Graphenlagen aufeinander. <sup>297</sup>	96
<b>Abbildung 49:</b> Raman-Spektrum einer auf Glas transferierten Graphen-Monolage.	97
<b>Abbildung 50:</b> a) Skizze des Bauelementkonzepts (Querschnitt), b) Draufsicht auf das Bauelement mit den Ringkontakten aus Gold und Aluminiumkathoden, c) schematisches Bänderdiagramm des Bauelements mit einer ITO- bzw. Graphenelektrode.	98
<b>Abbildung 51:</b> IU-Kennlinien für QD-LEDs basierend auf einer Mono- (lila), Bi- (orange) und Trilage (grün) Graphen als transparente Elektrode im Vergleich zur ITO-basierten Referenz (schwarz).	100
<b>Abbildung 52:</b> Leuchtdichte als Funktion der angelegten Spannung für QD-LEDs mit einer Mono- (lila), Bi- (orange) und Trilagen- (grün) Graphenelektrode im Vergleich zu einer ITO-basierten Referenz (schwarz). Inset: Typische Aufnahmen der leuchtenden QD-LEDs mit einer ITO-Elektrode (links) und einer Bilagen-Graphenelektrode (rechts)	101
<b>Abbildung 53:</b> Externe Quanteneffizienz als Funktion der Spannung für ein Mono- (lila), Bi- (orange) und Trilagen- (grün) Bauelement. Im Vergleich dazu ist die ITO-Referenz (schwarz) gezeigt.	103
<b>Abbildung 54:</b> PL-Spektrum der QDs (rote gestrichelte Linie) und EL-Spektren der verschiedenen Bauelemente (ITO-Referenz schwarze Linie, Monolagen-QD-LED lila Linie, Bilagen-QD-LED orangefarbene Linie, Trilagen-QD-LED grüne Linie) bei jeweils	VIII

7 V. Auf dem Foto ist die QD-Dispersion in Toluol unter UV-Beleuchtung zu sehen .....	104
<b>Abbildung 55:</b> Aufnahme einer QD-Schicht, die durch das Aufschleudern einer unbehandelten Dispersion entstand.....	107
<b>Abbildung 56:</b> CIS/ZnS-QD-Dispersion mit a) Ethanol als Fällungsmittel, b) nach dem Zentrifugieren von a) (8 Minuten, 4000 upm), c) mit Butanol als Fällungsmittel und d) nach dem Zentrifugieren von c) (8 Minuten, 4000 upm).....	109
<b>Abbildung 57:</b> ITO-Substrate mit a) einer QD-Schicht aus einer mit Ethanol und b) aus einer mit Butanol gewaschenen Dispersion. ....	110
<b>Abbildung 58:</b> a) Beispielhafter Aufbau und b) schematisches Energiediagramm einer CIS-basierten QD-LED. Für die QDs wurden die Werte für den Kern und nicht für das Hüllmaterial angegeben. ....	112
<b>Abbildung 59:</b> IU-Kennlinien von QD-LEDs ohne und mit verschiedenen ZnO-Hilfsschichten in a) linearer und b) logarithmischer Darstellung.....	113
<b>Abbildung 60:</b> Leuchtdichte von QD-LEDs ohne und mit verschiedenen ZnO-Hilfsschichten als Funktion der Spannung in a) linearer und b) logarithmischer Auftragung. Die graue gestrichelte Linie kennzeichnet eine Leuchtdichte von $1 \times 10^{-3} \text{ cd/m}^2$ .....	115
<b>Abbildung 61:</b> a) EQE der QD-LEDs ohne und mit verschiedenen ZnO-Hilfsschichten und b) die dazugehörige Stromeffizienz jeweils in logarithmischer Auftragung als Funktion der Spannung.....	116
<b>Abbildung 62:</b> Normierte EL-Spektren von QD-LEDs ohne und mit verschiedenen ZnO-Hilfsschichten bei 6 V.....	117
<b>Abbildung 63:</b> Simulationen von JU-Kennlinien für CIS-basierte QD-LEDs ohne und mit ZnO mit verschiedenen Elektronenaffinitäten in a) linearer und b) logarithmischer Darstellung.....	119
<b>Abbildung 64:</b> a) Simulierte Intensitäten und b) die aus dem simulierten Strom und der Intensität berechnete EQE für CIS/ZnS-QD-LEDs ohne und mit verschiedenen ZnO-Hilfsschichten.....	120
<b>Abbildung 65:</b> a) IU-Kennlinien und b) Leuchtdichtekennlinien von den experimentell untersuchten QD-LEDs mit verschiedenen ZnO-Hilfsschichten und ohne ZnO-Hilfsschicht.....	121
<b>Abbildung 66:</b> Simulierte Ladungsträgerdichten in QD-LEDs a) ohne ZnO-Hilfsschicht, b) mit ZnO-NA und c) mit ZnO-UDE als Hilfsschichten.....	122

<b>Abbildung 67:</b> a) Eine STEM-Aufnahme der CIS/ZnS-QDs und b) eine TEM-Aufnahme der ZnCdSe/ZnS-QDs. ....	126
<b>Abbildung 68:</b> PL-Spektren von CIS/ZnS-QDs (orangefarbene Linie) und ZnCdSe/ZnS-QDs (blaue Linie) in Hexan-Dispersionen. ....	127
<b>Abbildung 69:</b> Extinktionskoeffizient von CIS/ZnS-QDs verglichen mit dem zugehörigen normierten PL-Spektrum mit dem Maximum bei ca. 595 nm. In dem Inset ist ein vergrößerter Bereich der Extinktion der CIS-QDs zwischen 400 und 625 nm gezeigt. Bei 514 nm tritt ein lokales Maximum in der Extinktion auf, welches für den Kern der CIS-QDs charakteristisch ist. ....	129
<b>Abbildung 70:</b> Zeitaufgelöste PL der ZnCdSe/ZnS- und der CIS/ZnS-QDs in einer Schicht. ....	130
<b>Abbildung 71:</b> PESA an CIS/ZnS- (orangefarbene Linie/Symbole) und ZnCdSe/ZnS-QDs (blaue Linie/Symbole). ....	131
<b>Abbildung 72:</b> Schematischer Aufbau der QD-LEDs mit a) einem Schichtaufbau und b) einer gemischten aktiven Schicht und c) schematisches Energiediagramm für QD-LEDs mit einer Mischschicht aus CIS/ZnS- und ZnCdSe/ZnS-QDs als aktive Schicht. ....	132
<b>Abbildung 73:</b> Exemplarische IU-Kennlinien für das Schicht- ( <i>stack</i> , blaue Linie) und das Mischschichtbauelement ( <i>mixed</i> , rote Linie) bestehend aus CIS/ZnS- und ZnCdSe/ZnS-QDs. Das Mischungsverhältnis für die <i>mixed</i> QD-LED ist 1:2. ....	134
<b>Abbildung 74:</b> a) Intensität der weißen QD-LEDs mit verschiedenen Bauelementdesigns (Schichtsystem ( <i>stack</i> ): blau und Mischschicht ( <i>mixed</i> ): rot) und b) die dazugehörige EQE über der Spannung. Das Mischungsverhältnis für die <i>mixed</i> QD-LED liegt bei 1:2. ....	135
<b>Abbildung 75:</b> Normierte EL-Spektren von QD-LEDs in einem a) Schichtdesign ( <i>stack</i> ), einer b) Mischschicht ( <i>mixed</i> ) und c) EL-Spektren beider Bauelementkonzepte zum Vergleich bei 6 V. ....	136
<b>Abbildung 76:</b> CRI Diagramme für a) das <i>stack</i> - und b) das <i>mixed</i> -Bauelement. ....	137
<b>Abbildung 77:</b> a) Lichtintensität als Funktion der angelegten Spannung für weiße QD-LEDs mit verschiedenen Mischungsverhältnissen (1:0,5, 1:1, 1:2) und b) die dazugehörige EQE für diese QD-LEDs. ....	140
<b>Abbildung 78:</b> Typische Emissionsspektren der QD-LED mit verschiedenen Mischungsverhältnissen (1:0,5; 1:1; 1:2). Die Bauelemente wurden für diese Spektren mit 9 V betrieben. ....	141



---

<b>Abbildung 79:</b> Position der Emission für einfarbige und weiße QD-LEDs bei einer angelegten Spannung von 9 V im CIE 1931 Farbraum mit Bezug zu der Kurve des "schwarzen Strahlers". .....	141
<b>Abbildung 80:</b> Normierte EL-Spektren als Funktion der Spannung für die Bauelemente a) A, b) B, c) C und d) die dazugehörigen Positionen der Emissionsmaxima für alle Mischungsverhältnisse. ....	143
<b>Abbildung 81:</b> a) PL-Spektren (gepunktete Linie) der monochromen CIS/ZnS- (rot) und ZnCdSe/ZnS- (blau) Schichten und EL-Spektren (durchgezogene Linie) der jeweiligen Bauelemente. b) PL- (gepunktete Linie) und EL- (durchgezogene Linie) Spektrum für eine Schicht bzw. ein Bauelement mit einem Mischungsverhältnis von 1:1. ....	144
<b>Abbildung 82:</b> Simuliertes EL-Spektrum einer bi-chromatischen QD-LED mit einem CRI von 89 (rot) und mit einem CRI von 94 (grau). ....	146
 <b>Abbildung A1:</b> Schematische Darstellung der TLM-Struktur auf Graphen. ....	182
<b>Abbildung A2:</b> Beispiel für eine Auftragung einer TLM-Auswertung. ....	183
<b>Abbildung A3:</b> a) Empfindlichkeitskurven der drei menschlichen Rezeptoren nach den CIE-Normspektralfunktionen und b) CIE 1931 Farbraum mit der Kurve des schwarzen Strahlers. ....	186
<b>Abbildung A4:</b> Farbdefinition der Farben zur Berechnung des CRI nach DIN 616914 .....	187
<b>Abbildung A5:</b> Solar Cell Definition Panel, über das die Reihenfolge der Schichten eingestellt wird. ....	188
<b>Abbildung A6:</b> (Teil 1) Layer Properties Panel zum Einstellen der Eigenschaften jeder einzelnen Schicht, beispielhaft für poly-TPD. ....	189
<b>Abbildung A7:</b> Benutzeroberfläche zum Starten der Simulation. ....	191

# Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 1:</b> Herstellerangaben der ZnO-NK und mittels TEM-Aufnahmen bestimmter Durchmesser der verschiedenen ZnO-NK. ....	52
<b>Tabelle 2:</b> Zusammenfassung der Sa-Werte für verschiedene Substrate und Elektroden .....	94
<b>Tabelle 3:</b> Übersicht über $E_t(30)$ -Werte verschiedener Lösungsmittel nach Reichardt et al. <sup>309</sup> .....	108
<b>Tabelle 4:</b> Zusammenfassung der CCTs und CRI-Werte für QD-LEDs mit verschiedenen Mischverhältnissen zwischen 9 V und 14 V. ....	142
<b>Tabelle 5:</b> PL- und EL-Eigenschaften der monochromen und gemischten (1:1) Bauelemente .....	145
<b>Tabelle A1.1:</b> Aufschleuderparameter für die Lochhilfsschichten. ....	171
<b>Tabelle A1.2:</b> Aufschleuderparameter für sämtliche QD-Dispersionen. ....	173
<b>Tabelle A1.3:</b> Aufschleuderparameter für das Aufbringen der jeweiligen ZnO-Dispersionen. ....	175
<b>Tabelle A3.1:</b> Parameter, die bei der Simulation für alle Schichten konstant gehalten wurden, mit den dazugehörigen Werten.....	189
<b>Tabelle A3.2:</b> Parameter, die für die Elektroden angenommen wurden.....	190
<b>Tabelle A3.3:</b> Parameter für die poly-TPD-, die CdSe/ZnS- bzw. CIS/ZnS-QD- und die ZnO-Schicht.....	190

# Abkürzungsverzeichnis

## 1

1-ODE ..... 1-Octadecen

## a

A ..... aktive Fläche

a, c ..... Gitterkonstanten

$A_i$ ,  $B_i$ ,  $C_i$  ..... Anpassungsparameter

Alq<sub>3</sub> ..... Aluminium-tris(8-hydroxychinolin)

Ao ..... betrachtete Oberfläche

$a_p^2$  ..... Abstand der Probe zur Si-Photodiode

Au ..... Gold

## b

B ..... Breite der Ti/Au-Kontakte

## c

CBP ..... 4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1'1-biphenyl

CCD ..... ladungsgekoppeltes Bauteil, engl. charge-coupled device,

CCT ..... korrelierte Farbtemperatur, engl. correlated color temperature

C ..... Cadmium

CdO ..... Cadmiumoxid

CdS ..... Cadmiumsulfid

CdSe ..... Cadmiumselenid

CIE ..... Internationale Beleuchtungskommission, franz. Commission internationale de l'éclairage 1931

CIS ..... CuInS<sub>2</sub>

Cu ..... Kupfer

Cu<sub>In</sub> ..... Kupferatome auf Indiumgitterplätzen

CVD ..... chemische Gasphasenabscheidung, engl. chemical vapour deposition

## d

d ..... Durchmesser eines QDs

## Abkürzungsverzeichnis

---

DAP .....	Donator-Akzeptor-Paare
DIN .....	Deutsches Institut für Normung
$d_{\min}$ .....	laterale Auflösung
$D_{n,p}$ .....	Diffusionskonstante

### e

$e^-$ .....	Elektronen
$E$ .....	Energie
$E_1$ .....	Position des ersten exzitonischen Übergangs
$E_A$ .....	Energiezustände der Akzeptors
$E_D$ .....	Energiezustände der Donatoren
$E_g$ .....	Bandlücke
EL .....	Elektrolumineszenz
EL( $\lambda$ ) .....	EL-Spektrum als Funktion der Wellenlänge
$E_n$ .....	diskrete Energiewerte für eine Quantenzahl $n$
$E_t(30)$ -Wert .....	Empirischer Parameter der Lösungsmittelpolarität
ETL .....	Elektronentransportschicht, engl. electron transporting layer
EU .....	Europäischen Union
$E_\lambda$ .....	Energie des emittierten Lichts

### f

$F$ .....	Amplituden
$F^*$ .....	elektrisches Feld
FRET .....	Förster Resonanz Energietransfer
FWHM .....	Halbwertsbreite, engl. full width at half maximum

### g

$g$ .....	Geometriefaktor
$G$ .....	Generationsrate, Amplitude
GaN .....	Galliumnitrid

### h

$h$ .....	Planck'schen Wirkungsquantum
$\hbar$ .....	reduziertes Planck'sche Wirkungsquantum
$h^+$ .....	Löcher
HAADF .....	Weitwinkel annulares Dunkelfeld, engl. high-angle annular dark field
HCL .....	Salzsäure
hh .....	Schwerloch, engl. heavy hole

HOMO..... *höchstes besetztes Molekülorbital, engl. highest occupied molecular orbital*  
 HTL.....*Lochtransportschicht, engl. hole transporting layer*

## i

$I$  ..... *Strom*  
 $I(t)$ ..... *Intensität als Funktion der Zeit*  
 $In$  ..... *Indium*  
 $In_{Cu}$  ..... *Indium auf Kupfergitterplätzen*  
 $In_i$  ..... *Indium auf Gitterzwischenplätzen*  
 $InP$ ..... *Indiumphosphit*  
 $I_p$  ..... *Photostrom*  
 $IR$  ..... *infrarot*  
 ISO ..... *Internationale Organisation für Normung, engl. International Organization for Standardization*  
 ITO.....*Indiumzinnoxid, engl. Indium Tin Oxide*

## j

$J$  ..... *Stromdichte*  
 $J_{n,p}$  ..... *Stromdichte für Elektronen (n) bzw. Löchern (p)*

## k

$k$  ..... *Boltzmannkonstante*  
 $K(\lambda)$  ..... *Lichtausbeute in Abhängigkeit der Wellenlänge*  
 KIST ..... *Korea Institute of Science and Technology*

## l

$l$  ..... *Drehimpulsquantenzahl*  
 $L$  ..... *Abstand zwischen zwei Kontakten bei der TLM-Messung*  
 $LB$ ..... *Leitungsband*  
 $LED$ ..... *lichtemittierende Dioden*  
 $lh$  ..... *Leichtloch, engl. light hole*  
 LUMO ..... *niedrigstes unbesetztes Molekülorbital, engl. lowest unoccupied molecular orbital*  
 $L_v$  ..... *Leuchtdichte*

## m

$m_e^*$ ..... *effektive Masse der Elektronen*  
 $m_h^*$  ..... *effektive Masse der Löcher*  
 $MoO_3$ .....*Molybdänoxid*

## Abkürzungsverzeichnis

---

$m_T$  ..... *reduzierte Masse eines Teilchens (Elektron oder Loch)*

### n

n ..... *Elektronendichte, Hauptquantenzahl*

NA ..... *numerische Apertur*

NaCl ..... *Natriumchlorid*

NiO ..... *Nickeloxid*

NK ..... *Nanokristalle*

### O

O ..... *Sauerstoff*

OLED ..... *organische lichtemittierende Dioden*

### p

p ..... *Lochdichte*

PEDOT:PSS ..... *Poly(3,4-ethyldioxythiophen) Polystyren Sulfonat*

PESA ..... *Photoelektronenspektroskopie an Luft, engl. photo electron spectroscopy in air*

PMMA ..... *Polymethylmethacrylat*

poly-TPD ..... *Poly[N,N'-bis(4butylphenyl)-N,N'-Bis(phenyl)-benzidin]*

PPV ..... *Poly(p-phenylen-vinylen)*

PVK ..... *Poly(N-vinylcarbazol)*

### q

q ..... *Elementarladung*

QY ..... *Quantenausbeute, engl. quantum yield*

### r

r ..... *Radius eines QDs*

R ..... *gemessener Widerstand*

$R^*$  ..... *Empfindlichkeit der Photodiode*

$R_a$  ..... *Farbwiedergabeindex*

RA ..... *90° Winkel, engl. right angle*

$r_{DAP}$  ..... *Abstand zwischen einem Donator und einem Akzeptor*

$R_e$  ..... *Kontaktwiderstand pro Kontakt*

$r_p^2$  ..... *Radius der Si-Photodiode*

$R_s$  ..... *Schichtwiderstand*

$R_A$  ..... *Rekombinationsrate*

## S

S .....	Schwefel
S ( $\lambda$ ).....	Empfindlichkeitskurve des menschlichen Auges
Sa .....	mittlere Ebenheitsabweichung
SCLC.....	raumladungsbegrenzter Strom, engl. space-charged limited current
Se .....	Selen
so .....	Split-Off
STEM .....	abrasterndes Transmissionselektronenmikroskop, engl. scanning transmission electron microscopy

## t

t .....	Zeit
TEM .....	Transmissionselektronenmikroskop
TFB.....	Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(4,4'-(N-(4-sec-butylphenyl)diphenylamine)]
Ti .....	Titan
TLM .....	Transferlängen-Methode, engl. transfer length measurement
TOP .....	Trioctylphosphin
TPBI .....	2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazol)
TPD .....	[N,N'bis(4butylphenyl)-N,N'-Bis(phenyl)-benzidin]

## u

u <sub>B</sub> (x) .....	gitterperiodische Blochfunktion
U .....	Spannung
upm.....	Umdrehungen pro Minute
UV .....	ultraviolett

## V

V(x) .....	Potential als Funktion des Ortes
VB.....	Valenzband
V <sub>In</sub> .....	Indiumfehlstellen
V <sub>S</sub> .....	Schwefelfehlstellen

## W

w .....	Breite des Potentialtopfs
W .....	Breite
WO <sub>3</sub> .....	Wolframtrioxid

## Abkürzungsverzeichnis

---

### **x**

$x, y$ .....	Ortskoordinaten
$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ .....	CIE-Normspektralfunktion
$X, Y, Z$ .....	Grundwerte des Tristimulus
$X^0, X^-$ und $X^{2-}$ .....	ungeladener, einfach und doppelt geladener Exzitonenzustand

### **z**

$z(x,y)$ .....	Höhe des Oberflächenprofils
$Z_n$ .....	Zink
$Z_{ni}$ .....	Zink auf Zwischengitterplätzen
$ZnO$ .....	Zinkoxid
$ZnS$ .....	Zinksulfid
$ZnSe$ .....	Zinkselenid

### **$\alpha$**

$\alpha, \beta$ .....	Normierungskonstanten
-----------------------	-----------------------

### **$\gamma$**

$\Gamma_7[A], \Gamma_9[B], \Gamma_7[C]$ .....	Subvalenzbänder des ZnO
---	-------------------------

### **$\epsilon$**

$\epsilon$ .....	Extinktionskoeffizient
$\epsilon(E_1)$ .....	Extinktionskoeffizient am ersten exzitonischen Übergang
$\epsilon^*$ .....	absolute Permittivität
$\epsilon_0$ .....	die Permittivität des Vakuums
$\epsilon_r$ .....	materialspezifische relative Permittivität

### **$\lambda$**

$\lambda$ .....	Wellenlänge
-----------------	-------------

### **$\mu$**

$\mu_{eff}$ .....	reduzierte Masse
$\mu_{n,p}$ .....	Beweglichkeit der Elektronen und Löcher



**$\rho$**

$\rho$  ..... *Raumladungsdichte*

**$\tau$**

$\tau$  ..... *Zeitkonstante*

**$\varphi$**

$\varphi$  ..... *elektrisches Potential*

$\Phi(x)$  ..... *Einhüllende*

**$\chi$**

$\chi^2$  ..... *Wahrscheinlichkeitsverteilung*

**$\psi$**

$\psi(x)$  ..... *Wellenfunktion im*

$\Psi(x)$  ..... *Ladungsträgerwellenfunktion*



# Kapitel 1

## Einleitung

In der heutigen Zeit gewinnt die Beleuchtung immer mehr an Bedeutung. Einerseits werden Leuchtmittel immer öfter als Designelemente eingesetzt. Andererseits wird Licht nicht nur zu Beleuchtungszwecken benötigt, es wird auch häufiger zur Beeinflussung der Sinne genutzt. So können Obst und Gemüse im Supermarkt unter der richtigen Beleuchtung viel frischer und knackiger aussehen. Auch in der Automobilindustrie spielt das Licht nicht nur für die Anwendung in Scheinwerfern, sondern auch in der Innenbeleuchtung eine immer größere Rolle. Sogar das Wohlbefinden und die Leistungsfähigkeit von Menschen<sup>1</sup> und Tieren<sup>2</sup> können künstlich über Licht beeinflusst werden.

Zurzeit werden für Leuchtelemente lichtemittierende Dioden (LEDs) auf der Basis von Galliumnitrid (GaN) verwendet. Die auf GaN-basierten LEDs sind sehr effizient und können je nach Zusammensetzung den spektralen Wellenlängenbereich zwischen ultraviolett (UV) und infrarot (IR) abdecken. So erreichen zum Beispiel blaue Indium- (In)-GaN-LEDs externe Quanteneffizienzen von über 65 %.<sup>3</sup> Um mit GaN-basierten LEDs eine weiße Emission zu erhalten, wird die blaue Emission mittels Phosphors teilweise konvertiert, um weißes Licht zu generieren.<sup>3,4</sup> Der Nachteil der GaN-basierten LEDs liegt in ihren aufwändigen und kostenintensiven Herstellungsprozessen mittels z.B. des Einsatzes von metallorganischer Gasphasenabscheidung oder Molekularstrahlepitaxie. Bei diesen Verfahren wird auf einem starren Substrat das kristalline Halbleitermaterial epitaktisch aufgebracht. Zudem muss dieser Prozess aufwendig kontrolliert werden, damit Fehler im Kristallgitter, welche sich negativ auf die Effizienz der Bauelemente auswirken, möglichst vermieden werden.<sup>5</sup>

Als alternatives Leuchtkonzept gewinnen organische lichtemittierende Dioden (OLEDs) an Beliebtheit, welche im Gegensatz zu herkömmlichen LEDs flächige

## 1. Einleitung

---

Lichtemitter sind und sich somit vor allem als ultradünnes Designelement eignen. Zukünftig könnten zum Beispiel selbstleuchtende Tapeten<sup>6-8</sup> mit Hilfe von OLEDs realisiert werden. Dabei benötigen OLEDs im Gegensatz zu LEDs kein kristallines Wachstum. Das ermöglicht eine vergleichsweise großflächige Herstellung der OLEDs auf form- und materialflexiblen Substraten. Das Leuchten wird durch die elektrische Anregung bestimmter organischer Moleküle hervorgerufen. Für die notwendige Effizienz der Anregung sorgen dabei zusätzliche Ladungsträgerinjektions- und Transportschichten, welche mit hoher Präzision mit Schichtdickenkontrolle im nm- bis sub-nm-Bereich aufgebracht werden müssen.<sup>9-12</sup> Aufgrund ihrer hohen Farbsättigung finden OLEDs bereits Einsatz z.B. in Displays<sup>13-15</sup> oder Fernsehern<sup>16,17</sup>. Bedingt durch die organische Natur der eingesetzten Materialien sind OLEDs jedoch empfindlich gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit.<sup>18,19</sup> Dies kann zum Teil durch eine Verkapselung der Bauelemente umgangen werden. Die Empfindlichkeit gegenüber hohen Temperaturen<sup>14,20</sup>, wie sie zum Beispiel in Autos auftreten, kann durch die Verkapselung jedoch nicht aufgehoben werden, was den Einzug der OLEDs in die Anwendungen mit einer höheren Lebenserwartung (z.B. in der Automobilindustrie) erschwert.

Den kommenden Innovationsschritt in der Leuchtbauelemententwicklung stellen Lichtemitter auf Basis kolloidaler Quantenpunkte (*engl.* Quantum dots, QDs), sogenannte QD-LEDs oder QLEDs dar (*engl.* quantum dot light emitting devices, QD-LED).<sup>21-25</sup> Kolloidale QDs sind anorganische Halbleiterkristalle mit einer Größe im Bereich weniger nm. Aufgrund ihrer Materialzusammensetzung sind die QDs robuster gegenüber Feuchtigkeit, Sauerstoff<sup>28-31</sup> und vor allem Wärmeeinfluss<sup>32,33</sup> als organische Emitter. QD-LEDs sollen die Vorteile der Effizienz, Zuverlässigkeit und Robustheit der anorganischen kristallinen Halbleitermaterialien mit dem großflächigen Leuchtcharakter und der kostengünstigen Herstellung auf vielfältigen Substraten von OLEDs miteinander vereinen.<sup>26,27</sup> Quantenpunkte sollen somit als eine Alternative zu organischen Leuchtmolekülen eingesetzt werden. Besonders an den QDs ist die Eigenschaft, dass ihre Emissionswellenlänge nicht nur durch die Materialzusammensetzung, sondern auch über die Größe beeinflusst werden kann.<sup>34,35</sup> Ein weiterer Vorteil von anorganischen QDs ist der kolloidale Herstellungsprozess. Durch ihre Herstellung in der Flüssigphase können sie, genauso wie einige organische Emitter<sup>36,37</sup>, über einen Aufschleuderprozess oder über ein Druckverfahren auf ein Substrat aufgebracht werden. Die Substratgröße kann unabhängig vom Herstellungsprozess gewählt werden, da durch

das Aufschleudern keine Vakuumtechnik zum Aufbringen dieser Schichten notwendig ist. Lediglich die Metallelektrode muss thermisch unter Vakuum aufgebracht werden.

Der grundsätzliche Aufbau einer QD-LED ist bis auf die aktive QD-Leuchtschicht der typischen OLED-Architektur sehr ähnlich: die aktive Schicht wird in Hilfsschichten eingebettet und durch Elektroden (Kathode und Anode) kontaktiert, wobei mindestens eine der Elektroden für die Lichtauskopplung transparent sein muss.

Die Hilfsschichten haben sich bei QD-LEDs für eine effiziente elektrische Anregung der QD-Schicht als notwendig erwiesen, wie dies bereits von den OLEDs bekannt ist.<sup>38-42</sup> Auf der Anodenseite haben sich organische Hilfsschichten wie beispielsweise Poly-(3,4-ethyldioxythiophen)-Polystyren-Sulfonat (PEDOT:PSS)<sup>43-47</sup> in Kombination mit Polyvinylcarbazol (PVK)<sup>48-50</sup> oder Poly[N,N'-bis(4-butyl-phenyl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidin] (poly-TPD)<sup>43-46</sup> etabliert. Der Vorteil dieser Hilfsschichten ist, dass sie aus der Lösung aufgebracht werden können. Diese Hilfsschichten sind bereits aus der OLED-Technologie bekannt und dienen zur Unterstützung der Ladungsträgerinjektion und zum Ladungsträgertransport auf der Anodenseite.<sup>51-55</sup> Es gibt bereits erste anorganische Materialalternativen zur Unterstützung der Lochinjektion, wie Molybdänoxid ( $\text{MoO}_3$ )<sup>56,57</sup>, Nickeloxid ( $\text{NiO}$ )<sup>29,58</sup> oder Wolframtrioxid ( $\text{WO}_3$ )<sup>59</sup>. Für die Elektroneninjektion wurde für die ersten QD-LEDs das organische Material  $\text{Alq}_3$  verwendet.<sup>60</sup> Da aber auch dieses Material sensibel auf Feuchtigkeit reagiert, hat sich in letzter Zeit eine anorganische Hilfsschicht aus Zinkoxid-Nanokristallen ( $\text{ZnO-NK}$ ) als effiziente Alternative herausgestellt, welche ebenfalls aus der Lösung aufgebracht werden kann.<sup>50,61-65</sup> Da alle Hilfsschichten der QD-LEDs aus der Flüssigphase aufgebracht werden können, kann mit denselben Materialien auch ein invertiertes Design umgesetzt werden. QD-LEDs mit einem solchen invertierten Aufbau erzielen externe Quanteneffizienzen von bis zu 18 %<sup>63</sup> und Helligkeiten je nach Emissionsfarben von über 200 000  $\text{cd/m}^2$ .<sup>64</sup> Durch das Einbringen einer PMMA-Schicht zwischen den QDs und dem  $\text{ZnO}$  konnte die Effizienz auf 20,5 % gesteigert werden.<sup>61</sup> Das PMMA führt dabei ein Ladungsträgergleichgewicht herbei und die QDs werden vor einer negativen Aufladung durch Elektronen geschützt, welche zum „Quenchen“ (Reduktion der Emission) der QDs führen würde. Alle diese hellen und effizienten Bauelemente weisen  $\text{ZnO-NK}$  auf der Kathodenseite auf. Die genaue Funktionsweise des  $\text{ZnO}$  in QD-LEDs wird in der Literatur bis zum heutigen Zeitpunkt kontrovers diskutiert.<sup>66-77</sup> Dabei wird davon ausgegangen, dass das

## 1. Einleitung

---

ZnO z.B. als Elektroneninjektor<sup>21,48,62</sup>, als Lochblockade<sup>48,59,78,79</sup> oder als Pufferschicht zwischen den QDs und der metallischen Elektrode dient<sup>59,80</sup>.

Für QD-LEDs wird üblicherweise Indiumzinnoxid (*engl.* indium tin oxide, ITO) als transparente Anode verwendet.<sup>35,43,45,62,79,81-84</sup> Da Indium ein seltenes Material ist, wird aktiv nach alternativen Elektrodenmaterialien gesucht. Außerdem steigt das Interesse an flexiblen Elektroden weiter an. Da ITO ein starres Material ist, wird es beim Biegen brüchig.<sup>85,86</sup> Das alternative Elektrodenmaterial sollte eine hohe Flexibilität, eine hohe Transparenz und eine gute elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Graphen, welches aus einer atomaren Lage Graphit besteht, weist eine Transparenz von über 97 % und einen theoretisch berechneten minimalen Schichtwiderstand von  $50 \Omega/\square$  auf.<sup>87</sup> Damit weist es zumindest theoretisch ein hohes Potential als ITO-Ersatz auf. Die ersten kürzlichen Untersuchungen an OLEDs<sup>85,88-90</sup> haben den möglichen Einsatz der Graphenelektrode als transparente Anode bestätigt und triggerten die ersten Tests im Fall der QD-LEDs<sup>91</sup>.

Die besten QD-LEDs, welche die höchsten Leuchtdichten und Effizienzen erreichen, basieren auf Cadmiumselenid- (CdSe-) Verbindungen als aktivem Material.<sup>61,63,64</sup> Cadmium gehört zu den Schwermetallen und gilt als toxisch, weswegen die industrielle Verarbeitung von Cd-haltigen QDs in der Europäischen Union (EU) verboten ist. Aus diesem Grund wächst die Nachfrage nach Cd-freien QDs an. Als mögliche Alternativen wurden vor kurzem die Synthesen von Cd-freien QDs auf Basis von Indiumphosphit (InP)<sup>92-96</sup> und Zinkselenid (ZnSe)<sup>79,97-99</sup> vorangetrieben. Jedoch weisen QD-LEDs auf der Basis von InP oder ZnSe in der Regel zwischen einer und vier Größenordnungen geringere Helligkeiten und Effizienzen auf.<sup>79,93,94,97,98</sup>

Ein im Bereich der Beleuchtung sehr vielversprechendes Cd-freies Materialsystem bieten Kupferindiumdisulfid- (CuInS<sub>2</sub>-) basierte QDs.<sup>68,100-105</sup> Da die Emissionsspektren dieser QDs mit Halbwertsbreiten (*engl.* full width at half maximum, FWHM) von mehr als 100 nm<sup>72,100,103</sup> verglichen mit Cd-basierten QDs sehr breit sind, eignen sich diese QDs besonders als Basis für weiße QD-LEDs mit hohen Farbwiedergabeindizes.<sup>106</sup> Für eine weiße Emission mit einem hohen Farbwiedergabeindex (> 65) werden im Fall von QD-LEDs mit einem schmalen Emissionsspektrum in der Regel mindestens drei Farbkomponenten (rot, grün und blau; RGB) benötigt<sup>65,81,107,108</sup>, wobei ein höherer Anteil an blauen QDs für ein ausgeglichenes Weiß notwendig ist.<sup>65,81,109</sup> Durch die Verwendung der CuInS<sub>2</sub>-QDs mit ihrem breiten Emissionsprofil kann die Anzahl der Komponenten auf

lediglich zwei reduziert werden.<sup>106</sup> Die ersten monochromen (grünen) QD-LEDs mit CuInS<sub>2</sub> erzielten bereits vielversprechende Effizienzen von 0,8 cd/A und Helligkeiten von bis zu 1500 cd/m<sup>2</sup>.<sup>104</sup> Anhand dieser ersten auf CuInS<sub>2</sub>-basierten QD-LEDs lässt sich großes Entwicklungspotential für dieses Materialsystem ableiten, wodurch es in der Zukunft möglich sein sollte, Cd-haltige QDs zu ersetzen.

Ziel dieser Arbeit ist es, monochrome und weiße QD-LEDs auf der Basis robuster und nachhaltiger Materialsysteme zu entwickeln. Dabei soll der Einsatz bewährter QD-LED-Architekturen aus CdSe-basierten QDs und organischen PEDOT:PSS- und poly-TPD-Hilfsschichten zunächst dazu dienen, die „state-of-the-art“ Herstellungs- und Charakterisierungstechniken der QD-LEDs am Lehrstuhl erstmalig zu etablieren. Die damit gewonnene Bauelementplattform soll im nächsten Schritt dazu dienen, ein besseres Verständnis für die Funktionsweise der Hilfsschichten in den QD-LEDs zu erarbeiten. Vor allem die ZnO-NK als anorganische Hilfsschicht auf der Kathodenseite sind hierbei von Interesse. Weiterhin soll eine Alternative zu dem sonst in QD-LEDs als transparente Elektrode verwendeten Indiumzinnoxid (ITO) gefunden werden. Abschließend sollen die gewonnenen Erkenntnisse und Erfahrungen auf die Integration der Cd-freien CuInS<sub>2</sub>-basierten QDs in QD-LEDs übertragen werden und hierdurch monochrome und weiß emittierende QD-LEDs auf der Basis von zwei aktiven Komponenten entwickelt werden.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt gegliedert:

In **Kapitel 2** werden die theoretischen Grundlagen vorgestellt. Dabei wird auf den Aufbau und die Eigenschaften des Halbleitermaterials CdSe eingegangen. Zusätzlich wird CdSe als Quantenpunkt beschrieben. Das alternativ zu CdSe eingesetzte CuInS<sub>2</sub> wird ebenfalls vorgestellt. Das letzte Material, auf das genauer eingegangen wird, ist das ZnO in Form von Nanokristallen.

In **Kapitel 3** wird auf die historische und wissenschaftliche Entwicklung der QD-LED eingegangen. Außerdem werden die unterschiedlichen in der Literatur vorgeschlagenen Funktionsmechanismen für Zinkoxid-Nanokristalle als Hilfsschicht vorgestellt.

In **Kapitel 4** werden die experimentellen Grundlagen vorgestellt. Dabei wird auf das Konzept der QD-LEDs eingegangen. Weiterhin werden die verschiedenen Synthesen beschrieben, die zur Herstellung der QDs und Nanokristalle verwendet wurden.

**Kapitel 5** befasst sich mit der Entwicklung der Hilfsschichten für die QD-LEDs sowohl für die Anoden- als auch für die Kathodenseite. Da die genaue Funktionsweise des ZnO in QD-LEDs bis heute kontrovers diskutiert wird, wird in diesem Kapitel eine mögliche Funktionsweise vorgestellt. Mit Hilfe von Simulationen wird nicht nur die Funktionsweise des ZnO untersucht, sondern auch die der Lochhilfsschicht.

In **Kapitel 6** wird Graphen als transparente Elektrode für QD-LEDs vorgestellt. Zuerst wird der Transferprozess der Graphenelektrode auf ein Glassubstrat erklärt. Danach wird der Einfluss verschieden vieler aufeinander gestapelter Monolagen auf den Schichtwiderstand, die Transparenz und die Bauelementeigenschaften untersucht.

Die cadmiumfreie Alternative CuInS<sub>2</sub> wird in **Kapitel 7** in QD-LEDs implementiert. Als erstes werden die Präparation der QD-Dispersion sowie die Herstellung und Charakterisierung der QD-LEDs erläutert. Der Einfluss des ZnO wird auch für diese QD-LEDs mit Hilfe der Simulationen untersucht. Die optimierten einfarbigen QD-LEDs dienen im Weiteren als Grundlage für die Entwicklung von weißen QD-LEDs auf Basis von nur zwei Farbkomponenten. Es werden zwei verschiedene Konzepte zur Realisierung der QD-LEDs vorgestellt. Hierbei wird ein Schichtaufbau, in dem alle Materialien sequentiell aufeinander aufgebracht werden, verglichen mit einem Konzept, in dem die aktive Schicht aus einer Mischung von CuInS<sub>2</sub> und blauen QDs besteht.

In **Kapitel 8** werden die Ergebnisse, die in dieser Arbeit erzielt wurden, zusammengefasst.



# Kapitel 2

## Theoretische Grundlagen

Die Quantenpunkt- (*engl.* quantum dot, QD) LEDs werden in dieser Arbeit auf ihre optischen und elektrischen Eigenschaften hin untersucht. Um die Emission der Bauelemente interpretieren zu können, ist das Verständnis der QD-Eigenschaften essentiell. Aus diesem Grund werden im ersten Teil dieses Kapitels sowohl die Kristall- als auch die Bandstruktur der verwendeten QDs bzw. ZnO-Nanokristallen (NK) vorgestellt.

Im zweiten Teil dieses Kapitels wird die Entwicklung der QD-LED vorgestellt. Dabei wird auf die Implementierung der Hilfsschicht auf der Anoden- und der Kathodenseite eingegangen. Da bis zum heutigen Zeitpunkt die genaue Funktionsweise der ZnO-NK in QD-LEDs nicht abschließend geklärt werden konnte, werden die verschiedenen Funktionshypothesen vorgestellt, die in der Literatur diskutiert werden.

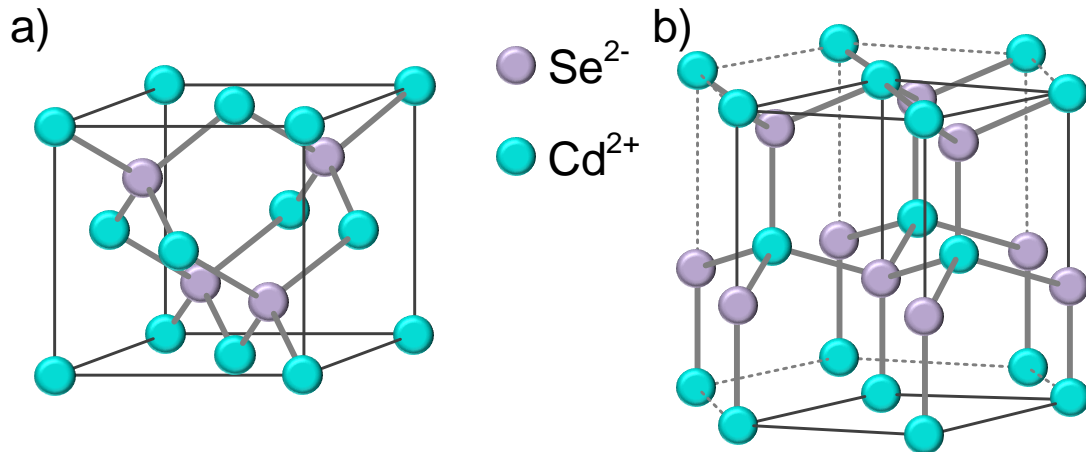
### 2.1 Eigenschaften von CdSe

In diesem Kapitel wird auf die Eigenschaften von Cadmiumselenid (CdSe), Kupferindiumsulfid (CuInS<sub>2</sub>, CIS) und Zinkoxid (ZnO) eingegangen. Dabei werden die jeweiligen Kristallstrukturen sowie die sich daraus ergebenden Bandstrukturen vorgestellt. In dieser Arbeit werden CdSe und CIS als aktive lichtemittierende Materialien für die QD-LEDs verwendet. Aus diesem Grund wird zusätzlich auf die optischen Eigenschaften der beiden Materialien eingegangen, da diese die Funktionsweise im Bauelement bestimmen. ZnO hingegen wird als Hilfsschicht eingesetzt, weshalb bei diesem Material vertieft auf die Dotierung eingegangen wird.

### 2.1.1 Kristallstruktur von CdSe

Das Halbleitermaterial Cadmiumselenid (CdSe) setzt sich aus dem Übergangsmetall Cadmium (Cd) und dem Chalkogen Selen (Se) zusammen. CdSe wird der Gruppe der II-VI-Halbleitermaterialien zugeordnet, da Cd aus der zweiten und Se aus der sechsten Hauptgruppe des Periodensystems stammt. Dabei kann CdSe sowohl epitaktisch gewachsen<sup>110-113</sup> als auch kolloidal aus der Lösung<sup>114-117</sup> gewonnen werden. Je nach Herstellung kann CdSe in zwei unterschiedlichen Kristallstrukturen kristallisieren: in hexagonaler Wurtzit<sup>-113,118,119</sup> oder kubischer Zinkblendestruktur<sup>120-123</sup>.

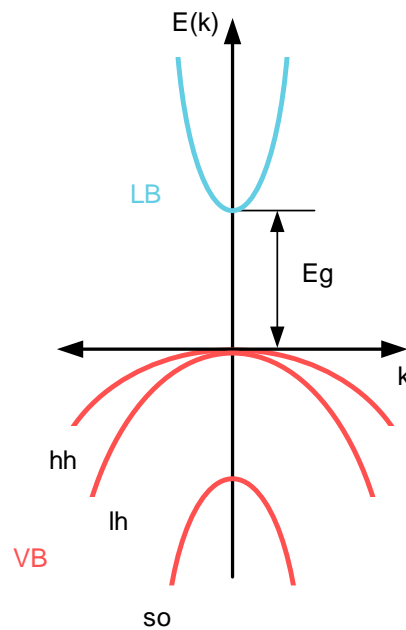
CdSe kann sowohl in der Zinkblendestruktur als auch in der Wurtzitstruktur kristallisieren. Das Zinkblendegitter, welches in Abbildung 1 a) gezeigt ist, setzt sich aus jeweils zwei kubisch flächenzentrierten Untergittern zusammen, die um  $1/4$  der Raumdiagonalen zueinander verschoben sind. Die Gitterkonstante für die Zinkblendestruktur bei CdSe beträgt  $6,1 \text{ \AA}$ .<sup>122</sup> Das Gitter weist die Stapelfolge ABCAB auf, wobei jede Lage aus je einer Schicht Cd und Se besteht. Die gleiche Packungsdichte ergibt sich für die Wurtzitstruktur (Abbildung 1 b)) mit einer Stapelreihenfolge von ABAB. Auch bei dem Wurtzitgitter liegen zwei zueinander verschobene Untergitter vor. In diesem Fall sind zwei hexagonale Gitter entlang der c-Achse um  $3/8$  der Gitterkonstante (c) verschoben. Die Gitterkonstanten betragen für die Wurtzitstruktur bei CdSe  $a = 4,28 \text{ \AA}$ <sup>124,125</sup> und  $c = 7,01 \text{ \AA}$ .<sup>126</sup> Die in dieser Arbeit verwendeten CdSe-QDs weisen eine Zinkblendestruktur auf.<sup>116,127</sup>



**Abbildung 1:** Schematische Darstellung der Kristallstruktur von CdSe in a) Zinkblende- und b) Wurtzitstruktur, wobei die grünen Kugeln für Cadmiumatome und die lila Kugeln für die Selenatome stehen.

## 2.1.2 Bandstruktur von CdSe im Volumenhalbleiter

Halbleiter, bei denen das Maximum der Valenzbandkante und das Minimum der Leitungsbandkante im  $k$ -Raum übereinanderliegen, werden direkte Halbleiter genannt. Bei CdSe liegt die Bandlücke bei  $k=0$ , dem sogenannten  $\Gamma$ -Punkt. Damit zählt es zu den direkten Halbleitern. Den energetischen Abstand zwischen dem Valenz- und dem Leitungsband gibt die Bandlücke ( $E_g$ ) an. Bei einer Temperatur von 0 K ist das Valenzband (VB) das höchste besetzte Energieband. Im Leitungsband (LB) befinden sich bei 0 K die energetisch niedrigsten, unbesetzten Energieniveaus. Die Bandstruktur von CdSe in der Zinkblendestruktur ist schematisch in Abbildung 2 dargestellt.



**Abbildung 2:** Schematische Darstellung der Bandstruktur von CdSe in der Zinkblendestruktur innerhalb der ersten Brillouin-Zone.

Die 5s-Orbitale (Hauptquantenzahl  $n = 5$ ) der  $\text{Cd}^{2+}$  bilden das energetisch niedrigste Niveau des Leitungsbandes. Die 4p-artigen ( $n = 4$ ) Orbitale des  $\text{Se}^{2-}$  hingegen bilden das Valenzband. Das Valenzband ist dreifach entartet und in Subbänder aufgespalten. Die Valenzbandkante setzt sich aus dem Schwerloch- (*engl.* heavy hole, *hh*) und dem Leichtlochband (*engl.* light hole, *lh*) zusammen, die entsprechend ihrer effektiven Massen bzw. der Krümmung der Bänder im  $k$ -Raum bezeichnet werden. Das Split-Off-Band (*so*) ist aufgrund der Spin-Orbit-Kopplung energetisch etwas verschoben. Die für die Elektronen energetisch verbotene Zone (Bandlücke), in der die Zustandsdichte Null beträgt, liegt zwischen dem Leitungsband und dem Valenzband. Die temperaturabhängige Bandlücke von CdSe als Volumenhalbleiter beträgt bei Raumtemperatur 1,7 eV.<sup>119,128,129</sup> Mit zunehmender Temperatur sinkt die Bandlückenenergie. Diese Abhängigkeit kann nach Varshni mit der folgenden empirischen Formel beschrieben werden, wo bei die Bandlückenenergie in Elektronenvolt angegeben wird:

$$E_g(T) = E_g(T = 0K) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (1)$$

Dabei ist  $T$  die Temperatur,  $E_g(T = 0 \text{ K})$  die Bandlückenenergie bei 0 K und  $\alpha$  [meV/K] sowie  $\beta$  [K] sind materialspezifische Konstanten. Für CdSe betragen  $E_g(T = 0 \text{ K}) = 1,83 \text{ eV}$ ,  $\alpha = 0,424 \text{ meV/K}$  und  $\beta = 118 \text{ K}$ .<sup>130,131</sup>

### 2.1.3 CdSe-Quantenpunkte

Neben der Temperatur kann auch die Größe z.B. eines Partikels die Bandlückenenergie beeinflussen. Kleine Partikel, deren Radius unterhalb des exzitonen Bohrradius liegt, werden auch Quantenpunkte genannt. Als Exziton wird ein aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung gebundenes Elektron-Loch-Paar bezeichnet. Dieses System kann analog zu dem Bohrschen Atommodell für Wasserstoff beschrieben werden, was zu einer Exzitonenbindungsenergie und einem Exzitonenradius führt.<sup>132</sup> Der exzitonen Bohrradius wird nach Formel (2) definiert und in Nanometern angegeben.

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_r\hbar^2}{\mu_{\text{eff}}q^2} \quad (2)$$

Dabei ist  $\hbar$  das reduzierte Planck'sche Wirkungsquantum,  $\epsilon_0$  die Permittivität des Vakuums,  $\epsilon_r$  die materialspezifische relative Permittivität,  $q$  die Elementarladung und  $\mu_{\text{eff}}$  die reduzierte Masse, die sich aus den reduzierten effektiven Massen der Elektronen  $m_e^*$  und der Löcher  $m_h^*$  zusammensetzt.

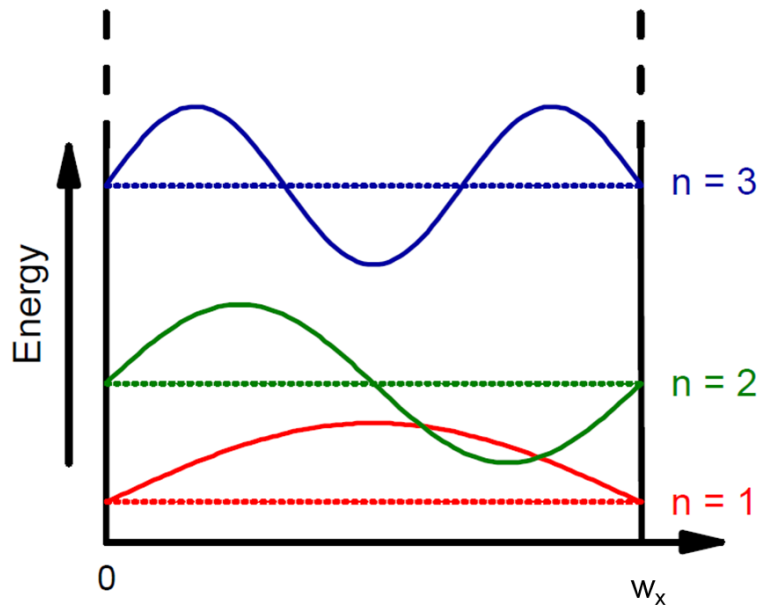
$$\frac{1}{\mu_{\text{eff}}} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \quad (3)$$

Wird ein Partikel kleiner als der charakteristische Bohrradius, treten Quantisierungseffekte in dem Partikel auf. So wird zum Beispiel die Bandlücke der QDs umso größer, je kleiner der Partikel wird. Dabei spalten sich die kontinuierlichen Bänder (Valenz- und Leitungsband) in diskrete Energieniveaus auf.

Die Aufspaltung der kontinuierlichen Bänder in diskrete Energieniveaus kann mit Hilfe des vereinfachten eindimensionalen Modells des „Teilchens im Kasten“ verdeutlicht werden. Dabei wird ein Teilchen (Elektron oder Loch) in einem eindimensionalen Potentialtopf mit der Breite  $w$  und unendlich hohen Potentialbarrieren betrachtet. Als Randbedingung gilt, dass das Potential  $V(x)$  als Funktion des Ortes  $x$  in dem Topf

## 2. Theoretische Grundlagen

gleich null ist und außerhalb gegen unendlich ( $V_\infty$ ) geht. Außerdem werden sämtliche Wechselwirkungen der Elektronen und Löcher wie die Coulomb-Anziehung vernachlässigt. In der Abbildung 3 ist schematisch ein eindimensionaler Potentialtopf abgebildet mit den Wellenfunktionen im „Kasten“  $\psi(x)$  für die Hauptquantenzahlen  $n = 1, 2$  und  $3$ .



**Abbildung 3:** Schematische Darstellung eines eindimensionalen Potentialtopfs mit der Breite  $w$  und den Wellenfunktionen  $\psi(x)$  für  $n = 1, 2$  und  $3$ .<sup>133</sup>

Die energetisch erlaubten Zustände sowie die dazugehörigen Wellenfunktionen im unendlichen Potentialtopf ergeben sich aus der Lösung der zeitunabhängigen, eindimensionalen Schrödinger-Gleichung:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_T} \frac{d}{dx^2} + V(x) \right) \psi(x) = E\psi(x) \quad (4)$$

Dabei ist  $\hbar$  das reduzierte Planck'sche Wirkungsquantum,  $\psi(x)$  stellt die Wellenfunktion im „Kasten“ als Funktion des Ortes  $x$  dar und  $E$  bezeichnet die Energie. Dabei ist  $m_T$  die reduzierte Masse des Teilchens (Elektron oder Loch).

Die Gleichung (5) stellt für dieses Potential einen allgemeinen Lösungsansatz dar, wobei  $F$  und  $G$  Amplituden sind.

$$\psi(x) = F \sin(kx) + G \cos(kx) \quad (5)$$

Mit der Randbedingung  $V(x=0) = 0$  folgt aus der Formel (5), dass  $G = 0$  sein muss. Aus der zweiten Randbedingung  $V(x=w) = 0$  ergibt sich eine Quantisierung des Wellenvektors  $k$  (1/nm) mit der Hauptquantenzahl  $n$ :

$$k = \frac{n \cdot \pi}{w} \text{ mit } n = 1, 2, 3 \dots \quad (6)$$

Aus der Normierungsbedingung für die Wellenfunktion ergibt sich für die Amplitude  $F$  die Formel (7):

$$F = \sqrt{\frac{2}{w}}; \quad Y = 0 \quad (7)$$

Damit lautet die Wellenfunktion im „Kasten“, welche in Abbildung 3 für  $n=1, 2$  und  $3$  gezeigt ist:

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{w}} \sin\left(\frac{n \cdot \pi}{w} x\right) \text{ mit } n = 1, 2, 3 \dots \quad (8)$$

Durch die Lösung der Schrödinger-Gleichung ergeben sich diskrete Energiewerte  $E_n$  in Elektronenvolt im Potentialtopf:

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8 m_T w^2} \text{ mit } n = 1, 2, 3 \dots \quad (9)$$

Daraus folgt, dass die Energie quadratisch von der Quantenzahl  $n$  abhängt und mit abnehmender Größe des Potentialtopfs ( $w$ ) ansteigt.

In einem realen Halbleiter-Quantentopf treten neben dem Quantentrog-Potential noch die gitterperiodischen Potentiale der Atomkerne auf. Wenn die Quantenstruktur größer ist als die Abmessungen der Einheitszelle, können diese im Rahmen einer Näherung – der Envelope-Theorie – berücksichtigt werden. Bei den Näherungen setzt sich die Ladungsträgerwellenfunktion  $\Psi(x)$  aus der Einhüllenden  $\Phi(x)$  und einer gitterperiodischen Blochfunktion  $u_B(x)$  zusammen.

$$\Psi(x) = \Phi(x) \cdot u_B(x) \quad (10)$$

## 2. Theoretische Grundlagen

---

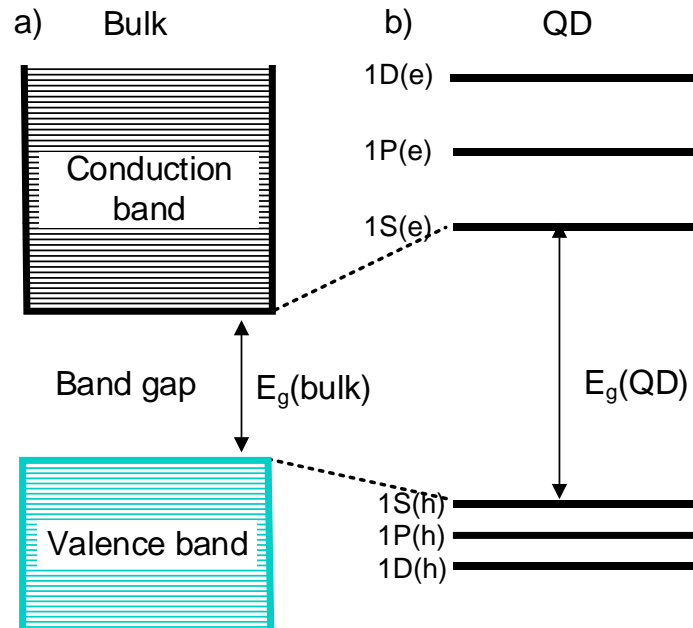
Dabei wirken Quantisierungseffekte, wie bereits aus der Schrödinger-Gleichung hervorgeht, auf die Einhüllende  $\Phi(x)$ . Demnach entspricht für ein Elektron oder ein Loch im „Kasten“ die Einhüllende direkt der oben hergeleiteten Wellenfunktion ( $\Phi(x)=\psi(x)$ ).

Unter der Annahme, dass ein QD die sphärische dreidimensionale Form einer Kugel aufweist, kann die Schrödinger-Gleichung nach demselben Prinzip für den dreidimensionalen Fall gelöst werden. Es ergeben sich Einhüllende basierend auf den sphärischen Besselfunktionen, welche sich analog zu den Orbitalfunktionen in Atomen durch eine Quantenzahl  $n$  und eine Drehimpulsquantenzahl  $l$  auszeichnen. Die Symmetrie der Wellenfunktionen wird durch die Drehimpulsquantenzahl bestimmt. Die Zustände  $l = 0, 1, 2$  werden analog S-, P- und D-Zustände genannt.

Die Veränderung der Bandlücke vom Volumenhalbleiter zum QD ist in Abbildung 4 schematisch dargestellt. Es wird deutlich, dass sich die energetische Position beim Übergang vom Volumenhalbleiter (Abbildung 4 a)) zum QD (Abbildung 4 b)) sowohl für das Leitungsband als auch für das Valenzband verändert. Aufgrund der sphärischen Quanteneinschränkung mischen sich dabei die einzelnen Subbänder im Valenzband ( $hh$ ,  $lh$  und  $so$ ), sodass den Zuständen der QDs kein eindeutiger Lochcharakter mehr zugeordnet werden kann.<sup>134</sup>

In der Abbildung 4 b) sind die drei niedrigsten Energieniveaus (1s-, 1p- und 1d-Orbitale) sowohl für die Löcher ( $h^+$ ) als auch für die Elektronen ( $e^-$ ) dargestellt.





**Abbildung 4:** Schematische Darstellung der Bandstruktur desselben Materials a) im Volumenhalbleiter (Bulk) und b) in einem QD mit einer vergrößerten Bandlücke nach Klimov.<sup>135</sup>

Bisher wurde immer nur ein Teilchen im Kasten bzw. in einer Kugel berücksichtigt. Werden sowohl ein Elektron als auch ein Loch betrachtet, muss auch der Einfluss der Coulomb-Wechselwirkung beachtet werden. Da der Einfluss der Coulomb-Anziehung in der Regel deutlich kleiner ist als die Quantisierungsenergie, kann er in Form einer nachträglichen Energiekorrektur berücksichtigt werden. Unter dieser Bedingung ergibt sich für die Bandlückenenergie in eV in einem sphärischen QD mit diskreten Energieniveaus folgender Zusammenhang<sup>136</sup>:

$$E_g = E_{g,bulk} + \frac{\hbar^2 n^2}{8\mu_{eff} r^2} - \frac{1.8 e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} \text{ mit } n = 1, 2, 3 \dots \quad (11)$$

Die Breite des Potentialtopfs wird in diesem Fall durch den Radius des QDs ( $r$ ) ersetzt.  $\epsilon_0$  ist die Permittivität des Vakuums und  $\epsilon_r$  ist die materialspezifische relative Permittivität. Aus der Formel (11) geht hervor, dass die Bandlückenenergie eines QDs von  $1/r^2$  abhängig ist. Außerdem vergrößert sich die Bandlücke des QDs gegenüber der Bandlücke des Volumenhalbleiters. Die Vergrößerung der Bandlückenenergie kann mehr als 1 eV betragen.<sup>135</sup> Dieser Effekt wird Quantengrößen-Effekt (*engl.* quantum-size effect) genannt und kann für die Variation der Emissionsfarbe genutzt werden.<sup>60</sup> Bei CdSe-QDs, die kleiner sind als der Bohrradius (ca. 5,6 nm im Volumenhalbleiter<sup>137,138</sup>), treten Quantisierungseffekte auf. Somit kann die Emissionswellenlänge der QDs über die Va-

## 2. Theoretische Grundlagen

riation des QDs-Radius gesteuert werden. In Abbildung 5 sind verschiedene QD-Dispersionen aus CdSe-QDs unter UV-Beleuchtung zu sehen. Die verschiedenen Farben wurden durch die Variation der QD-Größe bei gleicher Materialzusammensetzung erzielt. Mit größer werdendem Radius verschiebt sich die Emissionsfarbe vom blauen (Radius: 1,7 nm) Wellenlängenbereich hin zum roten (Radius: 5nm).<sup>35</sup>

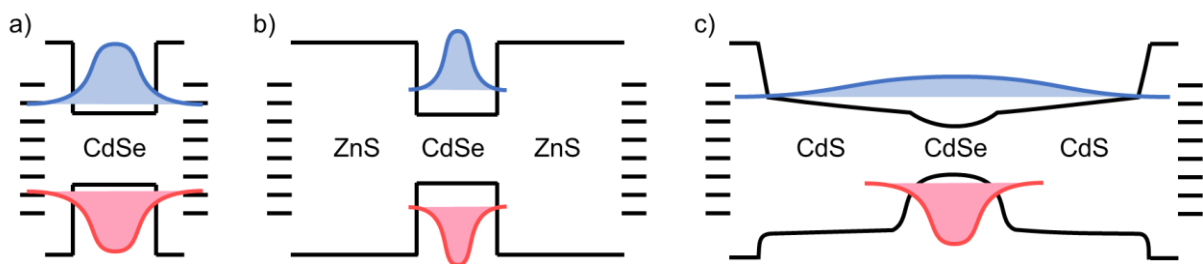


**Abbildung 5:** QD-Dispersionen, bestehend aus CdSe/ZnS-QDs mit verschiedener Größen.<sup>35</sup>

Auf CdSe basierende QDs werden überwiegend aus der Flüssigphase gewonnen und werden auch kolloidale QDs genannt. Die kolloidal synthetisierten QDs weisen durch ihre nicht abgesättigten Bindungen (*engl.* dangling bonds) an der QD-Oberfläche Defekte auf. Da die Elektronen und Löcher eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte ( $|\Psi_e|^2$  oder  $|\Psi_h|^2$ ) an der Oberfläche aufweisen, können die Elektronen und Löcher über die Defekte nichtstrahlend rekombinieren.

Um diesen Effekt zu mindern, werden die QDs mit einer sogenannten Hülle (*engl.* shell) überzogen.<sup>139</sup> Solche Strukturen werden auch core/shell- (*dt.* Kern/Hülle-) QDs genannt. Das Hüllmaterial wird so gewählt, dass es eine größere Bandlücke aufweist als der Kern (die QDs). Dadurch werden die Defektzustände und die Exzitonen räumlich voneinander getrennt und die nichtstrahlende Rekombination über die Oberflächendefekte reduziert. Die Quantenausbeute (*engl.* quantum yield, QY) kann durch solch eine Passivierung auf über 90 % verbessert werden.<sup>140</sup> Die Hüllen entstehen im Anschluss an die Synthese des Kerns ebenfalls aus der Flüssigphase. Durch die Hülle werden die Oberflächendefekte der QDs reduziert.

In Abbildung 6 sind die Bandstrukturen von CdSe-QDs ohne eine Hülle (a), mit einer Zinksulfid- (ZnS-)Hülle (b) und mit einer Cadmiumsulfid- (CdS-) Hülle (c) schematisch zu sehen. Die dazugehörige Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte der Löcher  $|\Psi_h|^2$  ist in Blau und die der Elektronen  $|\Psi_e|^2$  in Rot zu sehen. Es ist zu erkennen, dass sich die Wellenfunktionen in einem QD ohne Hülle bis in die Defekte ausbreiten können. Dadurch kommt es zu nichtstrahlenden Prozessen, die sich mindernd auf die QY auswirken. Werden die QDs je nach Anwendung mit einer Hülle aus ZnS (Abbildung 6 b)) oder CdS (Abbildung 6 c)) ummantelt, wird die Ausbreitung der Wellenfunktionen reduziert.



**Abbildung 6:** Schematische Darstellung der Bandstruktur a) eines CdSe-QDs, b) eines CdSe-QDs mit einer ZnS-Hülle und c) eines CdSe-QDs mit einer CdS-Hülle mit den dazugehörigen Quadraten der Wellenfunktionen für die Löcher ( $|\Psi_h|^2$ ) in Rot und für die Elektronen ( $|\Psi_e|^2$ ) in Blau unter der Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung nach Bozyigit et al.<sup>139</sup> Die Striche in der Bandlücke stellen schematisch energetische (Oberflächen-) Zustände in der Bandlücke dar.

Die Anzahl der Monolagen, die den Kern umschließen, kann durch die Prozessparameter genau eingestellt werden. Je dicker (Anzahl der Monolagen) eine Hülle ist, desto besser sind die QDs vor den Umwelteinflüssen geschützt, da diese zum Beispiel beim Kontakt mit Sauerstoff oxidieren. Gerade im Hinblick auf die Verwendung der QDs in QD-LEDs ist eine zu dicke Hülle jedoch hinderlich, da sie die Strominjektion in die QDs erschwert.

Neben der nichtstrahlenden Rekombination über die Oberflächendefekte führt auch die Auger-Rekombination zu Verlusten der QY in QD-LEDs. Die Auger-Rekombination, die auf dem Auger-Prozess basiert, hat ihre Ursache in der elektrischen Aufladung der QDs im Betrieb, welche durch hohe Stromdichten oder eine unausgeglichene Ladungsträgerbalance verursacht wird.<sup>139</sup> Die bei der Rekombination freiwerdende Energie wird hierbei nicht in Form von Licht abgegeben, sondern als kinetische Energie an ein drittes Teilchen (Elektron oder Loch) übertragen, wodurch der Anteil der nichtstrahl-

## 2. Theoretische Grundlagen

---

lenden Rekombination ansteigt.<sup>141</sup> Durch die Verwendung einer CdS-Hülle kann der Auger-Rekombination entgegengewirkt werden.<sup>139,142,143</sup>

Durch eine ZnS-Hülle wird neben der Absättigung der Oberflächendefekte auch eine Erhöhung der Quanteneinschränkung (*engl.* quantum confinement) der Wellenfunktionen erzielt, was in einer Stauchung der Wellenfunktion resultiert (s. Abbildung 6 b)). Durch die Stauchung werden die besetzten Zustände energetisch angehoben und eine Blauverschiebung der QD-Emission tritt auf.<sup>139</sup> Bei der Verwendung von ZnS als Hüllmaterial für CdSe-Kerne wird die Auger-Rekombination nicht unterdrückt, da die Ladungsträger durch die erhöhte Einschränkung stärker wechselwirken können.<sup>144</sup>

In Abbildung 6 c) ist schematisch die Bandstruktur eines CdSe-QDs mit einer CdS-Hülle zu sehen, aus der hervorgeht, wie sich die Wellenfunktionen der Löcher und Elektronen unterschiedlich in die Hülle ausbreiten können. Der Bandoffset ist bei einer CdS-Hülle und einem CdSe-Kern für Elektronen und Löcher verschieden. Für die Elektronen liegt eine Barriere zwischen 0,25 eV und 0,3 eV<sup>110,145,146</sup> und für die Löcher zwischen 0,4 eV und 0,8 eV<sup>110,146-148</sup> vor, sodass die Elektronenwellenfunktion im Vergleich zu derjenigen der Löcher stärker delokalisiert ist. Durch diese Delokalisierung wird die Auger-Rekombination reduziert.<sup>141,149</sup> Besonders dicke CdS-Hüllen von bis zu 6 nm, welche mehr als doppelt so dick sind wie der Kern (1,5 nm bis 3 nm), verstärken diesen positiven Effekt und werden auch „*Giant Shell*“ genannt.<sup>143,150</sup>

Die Legierung des Kerns stellt eine weitere Möglichkeit dar, die Auger-Rekombination zu reduzieren. Bei dieser Methode ist der Übergang vom Kern zur Hülle fließend und nicht abrupt wie bei den CdSe/ZnS oder CdSe/CdS-QDs. Dadurch weisen die Potentialtöpfe keinen scharfen Verlauf auf, sondern sind an den Übergängen abgeflacht, was Berechnungen zufolge eine geringere Auger-Rekombination mit sich bringt.<sup>141</sup>

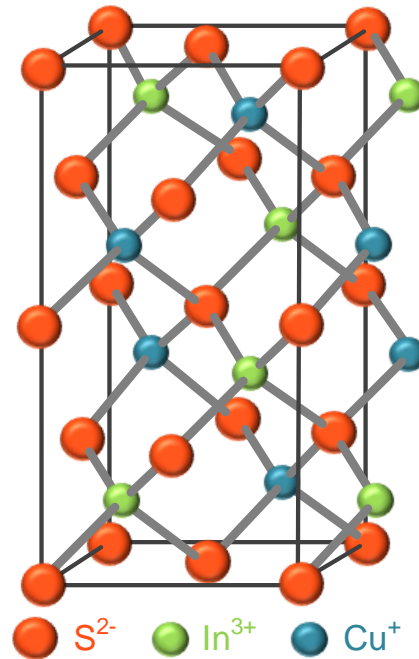
## 2.2 Eigenschaften von CuInS<sub>2</sub>

In diesem Abschnitt werden die Eigenschaften von Kupferindiumsulfid (CuInS<sub>2</sub>) vorgestellt. Dabei wird unter anderem auf die möglichen Kristallstrukturen eingegangen.

Anschließend werden QDs auf der Basis CuInS<sub>2</sub> vorgestellt und ihre optischen Eigenschaften diskutiert.

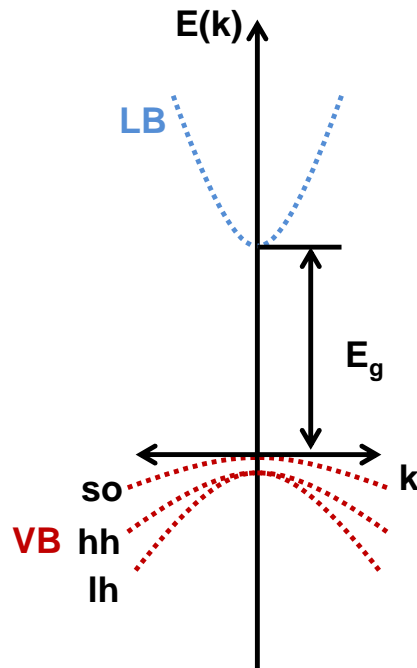
## 2.2.1 Kristallstruktur von CuInS<sub>2</sub>

Die ternäre Halbleiterverbindung Kupferindiumsulfid (CuInS<sub>2</sub>, CIS) setzt sich aus dem Übergangsmetall Kupfer (Cu), dem Schwermetall Indium (In) und dem Chalkogen Schwefel (S) zusammen. Das CuInS<sub>2</sub> gehört zu den Chalkopyriten und kristallisiert in der Zinkblende-, Wurtzit oder Chalkopyritgitterstruktur. Die Zinkblende- und Wurtzitstruktur sind bei CIS beim Volumenmaterial nur bei hohen Temperaturen stabil.<sup>151</sup> Bei Raumtemperatur ist nur die Chalkopyritgitterstruktur stabil. Dieses Kristallgitter kann als ein Übergitter der Zinkblendestruktur angesehen werden. Dabei ist das S-Anion zu zwei In-Kationen und zwei Cu-Kationen koordiniert.<sup>152</sup> Die Einheitszelle ist bei dieser Kristallstruktur tetragonal verzerrt. Bei dieser Gitterstruktur befinden sich die In<sup>3+</sup>-Kationen mit einer höheren Wertigkeit und Cu<sup>+</sup>-Kationen mit einer niedrigeren Wertigkeit auf den Zinkplätzen im kubischen Zinkblendegitter, wodurch ein tetragonales Bravais-Gitter entsteht. In der Abbildung 7 ist die für CIS typische Chalkopyritstruktur zu sehen. Die S-Anionen sind in Orange, die In-Kationen in Grün und die Cu-Kationen in Blau dargestellt. Die Gitterkonstanten betragen für a und b 5,52 Å und für c 11,6 Å.<sup>153,154</sup>



**Abbildung 7:** Chalkopyritkristallstruktur für CIS. Dabei stellen die orangenen Kugeln die Schwefelanionen, die grünen Kugeln die Indiumkationen und die blauen Kugeln die Kupferkationen da.

Die Bandstruktur für CIS als Volumenmaterial ist schematisch in Abbildung 8 gezeigt. Die Valenzbandkante wird durch die 3d-Orbitale des Kupfers bestimmt.<sup>152,155,156</sup> Das unterste Leitungsband wird durch die 5s-Orbitale des Indiums und die 3p-Orbitale des Schwefel bestimmt.<sup>157-159</sup> Durch die verzerrte Kristallstruktur, die bei CIS auftritt, wird ein Kristallfeld hervorgerufen. Dieses führt in Kombination mit der Spin-Bahn-Kopplung zur Aufhebung der Entartung der Lochbänder. Das Split-Off-Band (*so*) liegt 20 meV über dem Leichtloch- (*lh*-) und dem Schwerloch- (*hh*-) Band.<sup>157,160</sup> Die Bandlückenenergie beträgt für das Volumenmaterial 1,5 eV.<sup>74,161,162</sup> Laut Literatur ist die Bandlückenenergie von CuInS<sub>2</sub> nur geringfügig von der Temperatur abhängig.<sup>152,163</sup>



**Abbildung 8:** Schematische Darstellung der Bandstruktur für CIS als Chalkopyritkristallstruktur innerhalb der ersten Brillouin-Zone am  $\Gamma$ -Punkt.

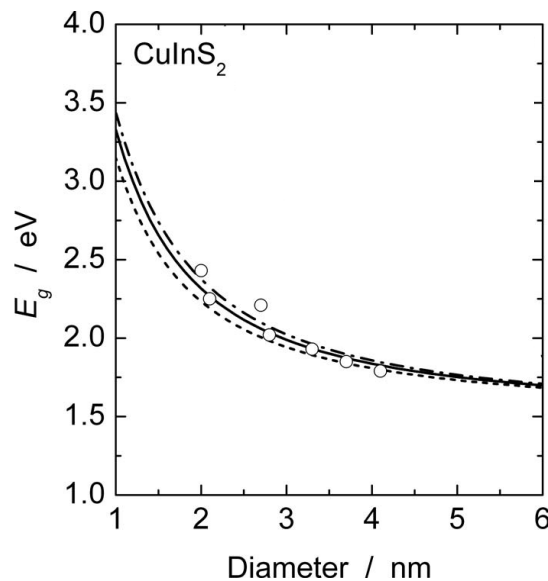
### 2.2.2 $\text{CuInS}_2$ -Quantenpunkte

Auch bei ternären bzw. quaternären Halbleiterverbindungen, wie beispielsweise  $\text{CuInS}_2$  (CIS),  $\text{CuInSe}_2$  oder  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}$ , hat die Größe der Partikel einen Einfluss auf verschiedene Eigenschaften. So kommen zum Beispiel bei CIS-QDs ebenfalls die Zinkblende- und die Wurtzitstruktur bei Raumtemperatur vor,<sup>67,101,151,164</sup> welche für den Volumenhalbleiter nur bei hohen Temperaturen stabil sind<sup>151</sup>. Die Zinkblendestruktur konnte bis jetzt jedoch nur selten und nur für Kristalle mit einem Durchmesser unterhalb von 8 nm beobachtet werden.<sup>151</sup> Überwiegend liegt bei Nanokristallen die Chalkopyritstruktur vor.

Der Bohrradius für CIS liegt bei ca. 4 nm.<sup>165-167</sup> Somit treten bei CIS-QDs mit einem Durchmesser von weniger als 8 nm Quantisierungseffekte auf. So kann die Emissionswellenlänge bzw. die Bandlücke durch Variation der Partikelgröße (Quantum-Confinement-Effekt) angepasst werden,<sup>67,167,168</sup> genau wie bei den binären Halbleiterverbindungen wie CdSe. Omata et al. haben Berechnungen für die Abhängigkeit der optischen Bandlückenenergie für CIS-QDs als Funktion des Durchmessers erstellt<sup>165</sup>

## 2. Theoretische Grundlagen

und mit experimentellen Daten aus der Literatur<sup>71,101</sup> verglichen. Dabei wurde bei der Berechnung der Bandlückenenergie die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen und Löchern vernachlässigt. Aus dem Vergleich geht hervor, dass die Bandlückenenergie ab einem Partikeldurchmesser von 6 nm durch die QD-Größe beeinflusst wird und Quantisierungseffekte auftreten. Somit hat die Größe der CIS-QDs durch die Quantisierung der Energiezustände einen Einfluss auf die optischen Eigenschaften der QDs.



**Abbildung 9:** Bandlückenenergie für CIS-QDs als Funktion des Durchmessers für berechnete (durchgehende, gestrichelte und strichpunktierte Linien) und experimentell bestimmte (Kreise) Werte nach Omata et al.<sup>165</sup> Für die durchgehende Linie wurde das gleiche Confinement Potential für Elektronen und Löcher angenommen. Für die gestrichelte Linie wurde ein größeres Confinement Potential für die Löcher als für die Elektronen und für die strichpunktierte Linie ein größeres Confinement Potential für die Elektronen als für die Löcher angenommen.

Wie bereits in Kapitel 2.1.3 diskutiert, können die optischen Eigenschaften von QDs durch eine Passivierung in Form einer Hülle verbessert werden. Dies gilt auch für CIS-QDs. Mit einer Hülle aus CdS geht eine Rotverschiebung einher. Da die Leitungsbandkante in der CdS-Hülle energetisch unter der des CIS-Kerns liegt, ist die Elektronenwellenfunktion in CIS/CdSe-QDs in der Hülle delokalisiert, während die Lochwellenfunktion im Kern lokalisiert bleibt.<sup>67,149</sup>

Ein alternatives Hüllenmaterial, welches bereits bei Cd-basierten QDs etabliert ist, stellt ZnS dar. Durch eine zusätzliche Hülle aus ZnS um den CIS-Kern tritt eine Beeinflussung der QD-Kerne auf. Diese resultiert in einer Verschiebung des PL-Spektrums der QDs zu kleineren Wellenlängen.<sup>67,72,164</sup> Li et al. erklären dies durch eine Verkleinerung

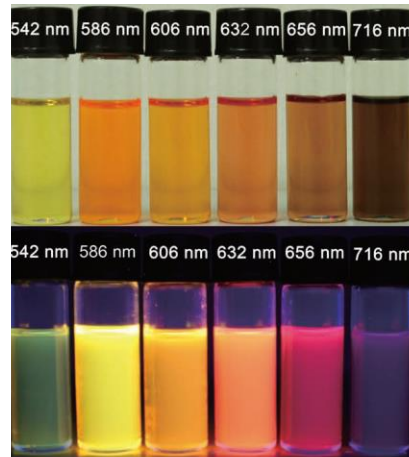


des CIS-Kerns, der bei der chemischen Synthese der Hülle angeätzt wird.<sup>67</sup> Park und Kim beobachten ebenfalls eine Reduzierung des Kerndurchmessers bei der Einführung einer Hülle aus ZnS. Sie erklären die Kernreduzierung durch den Kationenaustausch, auf dem das Hüllwachstum basiert.<sup>164</sup> Beide Annahmen führen zu einem reduzierten Kerndurchmesser. Dies lässt auf der Grundlage des „Teilchen im Kasten“-Modells eine Erhöhung der Quanteneinschränkung erwarten.<sup>139</sup> Durch die erhöhte Quantisierung steigt die Energie der Bandlücke an (s. Formel (9) in Kapitel 2.1.3), wodurch die Blauverschiebung der PL-Spektren nach dem Aufbringen einer ZnS-Hülle erklärt werden kann.

Durch das Aufbringen einer Hülle um den CIS-Kern wird die QY deutlich gesteigert. Ohne Hülle weisen CIS-QDs eine PL-QY zwischen 5 und 10 % auf.<sup>67</sup> Eine Hülle aus CdS kann zu einer verbesserten QY von bis zu 86 % führen.<sup>67</sup> Mit der Alternative aus ZnS kann die PL-QY für CIS-QDs auf bis zu 67 %<sup>67</sup> gesteigert werden, da Oberflächen-defekte abgesättigt werden, die einen nicht strahlenden Rekombinationsweg darstellen. Durch eine weitere ZnS-Hülle in einer Kern/Hülle/Hülle-Struktur (CIS/ZnS/ZnS) kann die QY sogar auf bis zu 80 % erhöht werden.<sup>103</sup> Der genaue Grund für die Steigerung der QY durch eine zweite ZnS-Hülle wird von Park et al. nicht erläutert. Es kann jedoch vermutet werden, dass eine zweite ZnS-Hülle einen vergleichbaren Effekt auf die QY hat wie eine „*Giant Shell*“, die bereits von CdSe-QDs bekannt ist (s. Kapitel 2.1.3).<sup>143,150</sup>

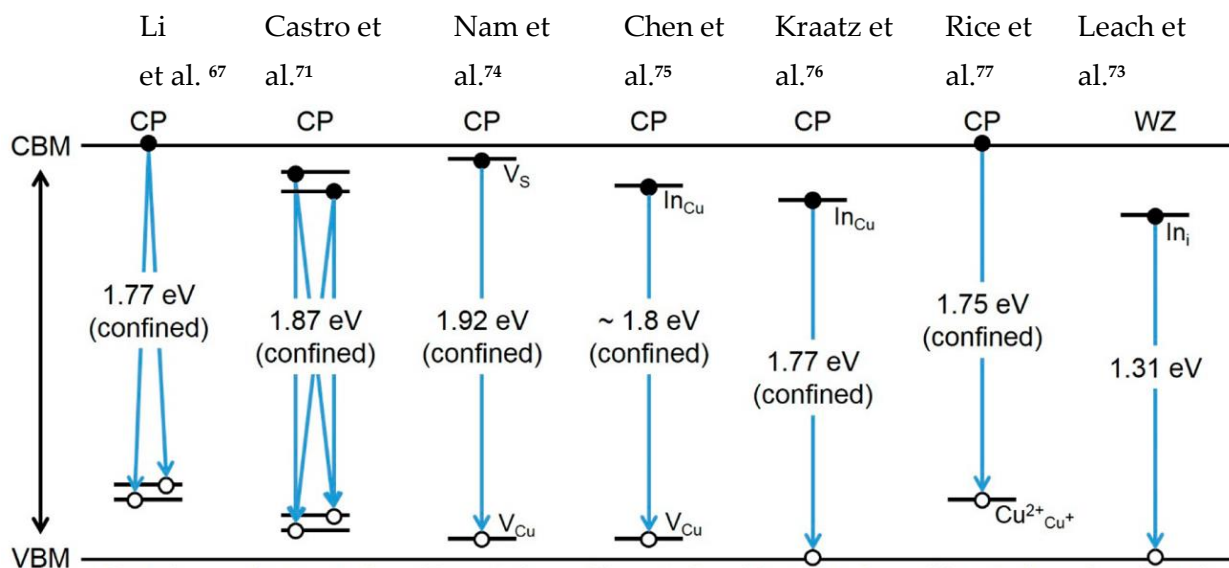
Neben der Veränderung der QD-Größe kann auch durch die Veränderung des Kupfer / Indium-Verhältnisses die Emissionswellenlänge zwischen grün und infrarot ( $\lambda$ : 496 - 954 nm)<sup>66,71,105,169</sup> variiert werden<sup>102,168</sup>. Eine Emissionsfarbe im kürzeren Wellenlängenbereich kann durch die Hinzugabe von Zink oder Gallium erzielt werden.<sup>170</sup> In Abbildung 10 sind verschiedene CIS-QD-Dispersionen unter Raumbeleuchtung (oben) und unter UV-Beleuchtung (unten) zu sehen. Dabei wurde von links (CIS/ZnS) nach rechts der ZnS-Gehalt in dem CIS-Kern (CuZnInS/ZnS) erhöht.

## 2. Theoretische Grundlagen



**Abbildung 10:** Aufnahme von QD-Dispersionen mit einem Cu/In-Verhältnis von 0,7 unter Raumbeleuchtung (oben) und UV-Beleuchtung (unten). Von links nach rechts wurde der Anteil von ZnS in dem CIS-Kern erhöht.<sup>75</sup>

Die verschiedenen Emissionsfarben kommen durch unterschiedliche Cu/In-Verhältnisse bzw. durch ein Zumischen von Zink zustande. Die PL-Spektren der CIS-QDs sind typischerweise mit Halbwertsbreiten von 100-150 nm<sup>50,67,71,75,171-173</sup> breit im Vergleich zu den PL-Spektren von z.B. CdSe-QDs (27-30 nm).<sup>174,175</sup> Ein Grund für die große FWHM der CIS/ZnS-QDs ist unter anderem die Rekombination über Punktdefekte in der Kristallstruktur an Stelle einer direkten Band-Band-Rekombination.<sup>66,67,176</sup> Die genaue energetische Lage der Defekte und ihre Rolle bei der Lichtemission werden in der Literatur zurzeit noch kontrovers diskutiert.<sup>66-77</sup> In Abbildung 11 sind einige Vorschläge aus der Literatur zur relativen Lage der Defekte zu dem Leitungs- und Valenzband und zu möglichen Rekombinationsübergängen gezeigt.



**Abbildung 11:** Zusammenfassung von verschiedenen Rekombinationshypothesen.<sup>73</sup>

Einige Gruppen gehen davon aus, dass die Emission bei CIS/ZnS-QDs durch eine Rekombination über Donator-Akzeptor-Paare (DAP) hervorgerufen wird.<sup>70,71,74,75</sup> Ein Hinweis auf diesen Funktionsmechanismus ist die Rotverschiebung des PL-Maximums (100 nm) mit der Zeit, die von Zhong et al.<sup>105</sup> und Tran et al.<sup>70</sup> beobachtet werden konnte. Bei DAPs kommt es durch die unterschiedlichen räumlichen Abstände zwischen den Donator- und Akzeptoratomen zu einer Verteilung von unterschiedlichen PL-Energien, was zu einem breiten PL-Spektrum führt.<sup>177,178</sup> Für die Energie des emittierenden Lichts ( $E_\lambda$  in eV) bei DAP-Übergängen müssen zusätzlich die Energiezustände der Donatoren ( $E_D$ ) und Akzeptoren ( $E_A$ ) berücksichtigt werden.<sup>176,179</sup> Daraus ergibt sich:

$$E_\lambda = E_g - (E_A + E_D) + \frac{e^2}{\epsilon_r \epsilon_0 r_{DAP}} \quad (12)$$

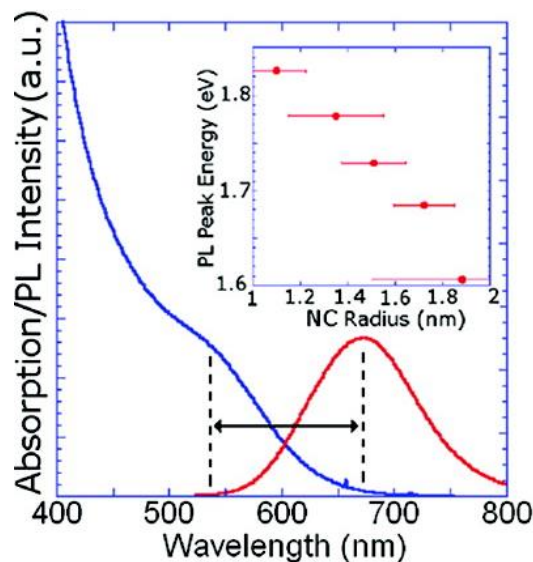
mit der Bandlückenenergie  $E_g$ , der Energien des Donators ( $E_D$ ) und des Akzeptors ( $E_A$ ) und dem Abstand zwischen einem Donator und einem Akzeptor,  $r_{DAP}$ .

Es gibt jedoch auch Argumente, die gegen eine Emission über die DAPs sprechen. Eines ist die Variation der Emissionsfarbe, die einhergeht mit einer Größenänderung der QDs. Würde die Emission über die DAPs stattfinden, dürfte sich die Farbe nicht so stark mit der Größe der QDs ändern, wie es bereits in der Literatur beobachtet wurde.<sup>176,179</sup> Diese Beobachtung legt den Schluss nahe, dass die Emission durch einen Übergang vom Leitungsband in ein Defektniveau<sup>66,67,77</sup> oder von einem Defekt in das Valenzband hervorgerufen wird.<sup>73,76,179</sup> Es wird vermutet, dass die Löcher an den Defekten lokalisiert sind. Dabei können Löcher an tiefen Kupferfehlstellen ( $\text{Cu}^+$ ) lokalisiert sein, wodurch  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen entstehen.<sup>66,69,168</sup> Die Elektronen hingegen sind im Leitungsband delokalisiert. Dabei wird davon ausgegangen, dass das Energieniveau der Kupferfehlstellen gegenüber dem Vakuumniveau konstant bleibt. Das Energieniveau des Leitungsbandes hingegen verändert sich durch die Variation der QD-Größe und der Materialzusammensetzung.<sup>168</sup>

Die PL der CIS-QDs ist stark abhängig von den Syntheseparametern. Die Kupferfehlstellen ( $V_{\text{Cu}}$ ) entstehen bei einer  $\text{In}^{3+}$ -reichen Synthese. Indiumfehlstellen ( $V_{\text{In}}$ ) oder Kupferatome auf Indiumgitterplätzen ( $\text{Cu}_{\text{In}}$ ) entstehen dagegen bei einer  $\text{Cu}^+$ -reichen Synthese. Zusätzlich können sich in CIS-QDs flache Donatorniveaus durch Indium auf Kupfergitterplätzen ( $\text{In}_{\text{Cu}}$ ), Schwefelfehlstellen ( $V_{\text{S}}$ ) und Indium auf Gitterzwischenplätzen ( $\text{In}_i$ ) ausbilden.<sup>168,180-183</sup>

## 2. Theoretische Grundlagen

Das  $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$  weist in seinen optischen Eigenschaften außerdem Unterschiede zu den binären (II-VI oder III-V) Halbleiternanokristallen auf. So tritt zum Beispiel kein deutliches Maximum im Absorptionsspektrum (exzitonerischer Peak) auf. Üblicherweise tritt eine breite Schulter<sup>71,105,169,173</sup> mit einem ausgeprägten Ausläufer zu längeren Wellenlängen hin auf<sup>169,173</sup>, was in Abbildung 12 zu sehen ist. Außerdem ist auf Grund der Defekte in CIS/ZnS-QDs eine typische große Verschiebung zwischen der Absorptionsschulter und dem Emissionsmaximum (Stokesverschiebung) zu erkennen.<sup>171,184,151,74,50</sup> CIS/ZnS-QDs können eine Stokesverschiebung von 180 meV bis hin zu 800 meV aufweisen.<sup>66,67,71,105,168,169,172</sup> Die Ursache dafür können die genannten Rekombinationswege über Zustände innerhalb der Bandlücke sein.<sup>66,67,180,181</sup>



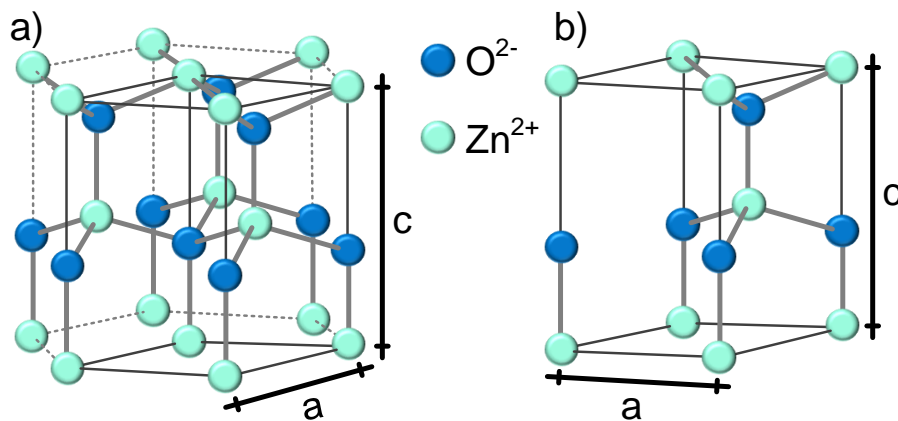
**Abbildung 12:** a) Absorptions- und PL-Spektrum von CIS-QDs.<sup>102</sup> Inset: Energie des PL-Maximums als Funktion des QD-Radius.<sup>67</sup>

## 2.3 Eigenschaften von ZnO-Nanokristallen

In diesem Abschnitt werden die Eigenschaften von ZnO-Nanokristallen (NK) vorgestellt. Dabei wird auf die Kristallstruktur und die elektronischen Eigenschaften des ZnO eingegangen.

## 2.3.1 Kristallstruktur von ZnO

Der II-VI Verbindungshalbleiter Zinkoxid (ZnO) setzt sich aus den Elementen Zink (Zn) und Sauerstoff (O) zusammen. ZnO kann in verschiedenen Kristallstrukturen auftreten: Kubisch Zinkblende-, kubisch NaCl- (Natriumchlorid) oder hexagonale Wurtzitstruktur. Unter Normalbedingungen liegt die Wurtzitstruktur vor, die sich aus zwei hexagonal dichtgepackten Untergittern aus  $O^{2-}$  und  $Zn^{2+}$  bildet. Jedes Zinkion ist mit einem Tetraeder aus Sauerstoffionen koordiniert. Die so entstehende Kristallstruktur des ZnO ist in Abbildung 13 a) zu sehen. Die Einheitszelle des ZnO ist in Abbildung 13 b) gezeigt. Die jeweiligen Gitterkonstanten sind durch  $a$  und  $c$  gekennzeichnet, welche bei ZnO  $a = 3,25 \text{ \AA}$  und  $c = 5,2 \text{ \AA}$  betragen.<sup>185-187</sup>



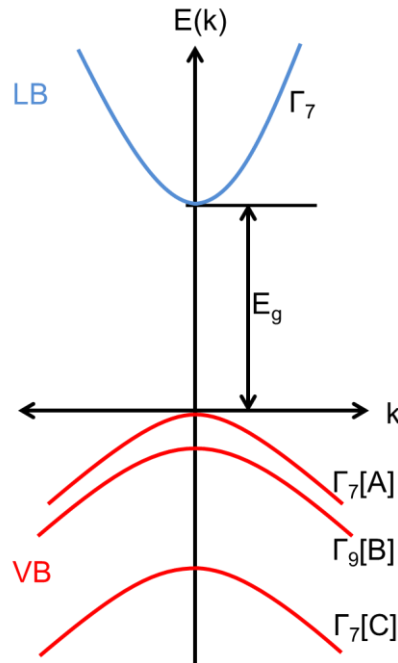
**Abbildung 13:** a) Wurtzitkristallstruktur des ZnO und b) Einheitszelle des ZnO. Die blauen Kugeln stellen den Sauerstoff und die grünen das Zink dar. Die Gitterkonstanten sind durch  $a$  und  $c$  gekennzeichnet.

## 2.3.2 Elektronische Eigenschaften von ZnO

Die schematische Bandstruktur für ZnO mit einer Wurtzitkristallstruktur ist in der Abbildung 14 zu sehen. Neben dem Leitungsband tritt durch die Spin-Bahn-Kopplung und das Kristallfeld eine Aufspaltung des Valenzbands in drei Subbänder ( $\Gamma_7[A]$ ,  $\Gamma_9[B]$ ,  $\Gamma_7[C]$ ) auf. Dabei weisen sowohl das Leitungsband als auch die Valenzbänder A und C

## 2. Theoretische Grundlagen

eine  $\Gamma_7$ -Symmetrie auf. Das Valenzband B hingegen weist eine  $\Gamma_9$ -Symmetrie auf.<sup>188</sup> Das Leitungsband wird durch die leeren 4s-Zustände des  $\text{Zn}^{2+}$  geformt.<sup>189</sup> Die Valenzbandkante wird durch die 2p Orbitale des  $\text{O}^{2-}$  bestimmt.<sup>189</sup> Die Bandlücke ( $E_g$ ) von ZnO beträgt bei Raumtemperatur 3,37 eV.<sup>190-193</sup>



**Abbildung 14:** Schematische Bandstruktur für ZnO in der Wurtzitstruktur nach Meyer et al.<sup>188</sup>

ZnO weist eine natürliche n-Dotierung mit Dichten von bis zu  $10^{20} / \text{cm}^3$  im Leitungsband auf.<sup>186</sup> Die n-Dotierung wird durch flache Donatoren verursacht, die eine Aktivierungsenergie von 20 bis 45 meV aufweisen. Die genaue Ursache für die n-Dotierung konnte bis heute nicht eindeutig geklärt werden.<sup>194</sup> Eine mögliche Ursache für diese Donatoren können intrinsische Punktdefekte sein. Im Fall von ZnO können das zum Beispiel Zink auf Zwischengitterplätzen ( $\text{Zn}_i$ ) oder Verunreinigungen durch Wasserstoff sein.<sup>185,194-196</sup> Diese Defekte können z.B. durch nicht-stöchiometrisches Wachstum während der Synthese zustande kommen.

ZnO wird in dieser Arbeit nicht als aktives Material für die QD-LEDs, sondern als Hilfsschicht verwendet. Dabei haben die Dotierung und die Ladungsträgerbeweglichkeit einen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften der Hilfsschicht und auf das gesamte Bauelementverhalten. Durch die Reduzierung der Partikelgröße entstehen zusätzliche Oberflächenzustände, wodurch die Dichte der Defektzustände ansteigt, was einen Anstieg der Ladungsträgerdichte zur Folge hat.<sup>197</sup> Gleichzeitig wird jedoch die

Ladungsträgerbeweglichkeit von bis zu  $200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ <sup>193</sup> im Volumenhalbleiter auf ca.  $1$  bis  $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  im ZnO-NK reduziert.<sup>44,61</sup>

Nanokristalle aus ZnO weisen bei Durchmessern unterhalb von ca.  $5 \text{ nm}$  Quantisierungseffekte auf, da der Bohr-Radius von ZnO zwischen  $1,8 \text{ nm}$  und  $2,34 \text{ nm}$  liegt.<sup>186,198</sup> Die Bandlückenenergie vergrößert sich gegenüber dem Volumenmaterial und diskrete Energieniveaus bilden sich bei einer Reduzierung des Partikeldurchmessers aus, wie es bereits in Kapitel 2.1.3 für CdSe beschrieben wurde. Dabei wird das Leitungsband stärker verschoben als das Valenzband, da die effektive Masse der Elektronen geringer ist als die der Löcher.<sup>199</sup>

Aufgrund ihrer Eigenschaften haben sich die ZnO-NK als sogenannte „Elektronenhilfschicht“ in QD-LEDs etabliert. Auf die Funktionsweise der ZnO-NK in QD-LEDs wird in Kapitel 3.2 genauer eingegangen.





# Kapitel 3

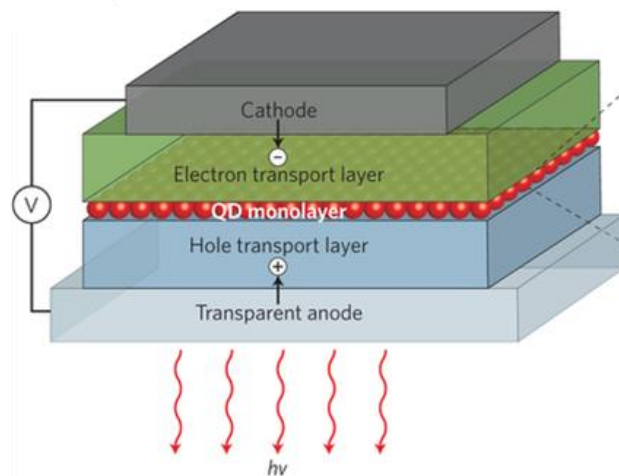
## Konzept der QD-LED

In diesem Kapitel wird auf die historische und wissenschaftliche Entwicklung der QD-LED eingegangen. Außerdem werden die unterschiedlichen in der Literatur vorgeschlagenen Funktionsmechanismen für Zinkoxid-Nanokristalle als Hilfsschicht vorgestellt.

### 3.1 Entwicklung der QD-LED

QDs werden in vielen Bereichen eingesetzt. So sind sie beispielsweise in Solarzellen<sup>200-202</sup>, Displays<sup>25,203-205</sup> oder QD-basierten lichtemittierenden Bauelementen (*engl.* light emitting device; LED)<sup>21,24,26,35,50,206</sup> zu finden. In diesem Abschnitt wird auf die Anwendung von QDs in LEDs und deren Aufbau eingegangen. Außerdem wird kurz die historische Entwicklung der QD-LEDs vorgestellt.

QD-LEDs bestehen in der Regel aus mehreren Schichten, die verschiedene Funktionen übernehmen. In der Abbildung 15 ist schematisch der Aufbau einer QD-LED mit verschiedenen Hilfsschichten gezeigt. Die Schichtpakete, innerhalb derer sich QDs zwischen Hilfsschichten befinden, sind zwischen einer transparenten und einer metallischen Elektrode eingebettet. Die QDs bilden dabei die aktive, lichtemittierende Schicht. Für eine effiziente Funktion der Bauelemente sind die Hilfsschichten (grüne und blaue Schichten in der Abbildung 15) zur Unterstützung des Ladungsträgertransports und der Injektion auf Seiten der Kathode und der Anode notwendig. Diese Hilfsschichten können sowohl aus organischen als auch aus anorganischen Materialien bestehen.



**Abbildung 15:** a) Schematischer Aufbau einer QD-LED mit einer aktiven QD-Schicht und verschiedenen Hilfsschichten.<sup>34</sup>

Die ersten QD-LEDs wurden bereits 1994/1995 entwickelt.<sup>38,39</sup> Diese waren Hybridbauelemente, bestehend aus anorganischen Cadmiumselenid- (CdSe-)<sup>38</sup> bzw. Cadmiumsulfid- (CdS-)<sup>39</sup> QDs als aktiven Emittlern in Verbindung mit organischen Polymeren, die die Ladungsträgerinjektion in die QD-LEDs unterstützen.

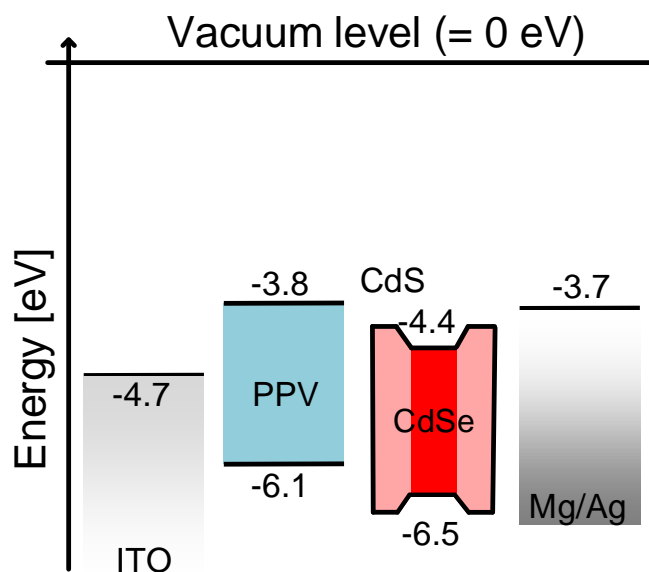
Der Aufbau dieser QD-LEDs war eher einfach. Die QDs waren entweder in einer organischen Polymermatrix aus Poly(N-vinylcarbazol) (PVK) eingebettet<sup>38</sup> oder in direktem Kontakt mit Poly(p-phenylen-vinyl) (PPV), welches als Lochleiter fungiert.<sup>39-42</sup> Die QD-LEDs basieren dabei auf einer transparenten Elektrode, aus der die Emission der QDs ausgekoppelt wird. Standardmäßig wird diese Elektrode durch Indiumzinnoxid (*engl.* Indium Tin Oxide, ITO) realisiert, welches eine Austrittsarbeit zwischen 4,5 und 5,1 eV aufweist.<sup>42,47</sup> Zu der hohen Transparenz von 85 % weist es eine Leitfähigkeit zwischen 4000 S/cm und 4800 S/cm auf.<sup>207,208</sup> Die aktive QD-Schicht wird zwischen der transparenten ITO-Elektrode und einer metallischen Top-Elektrode (z.B. Aluminium oder Silber)<sup>64,209</sup> eingebettet, welche für eine elektrische Kontaktierung notwendig ist.

Durch das Anlegen einer elektrischen Spannung wurden Ladungsträger (Elektronen  $e^-$  und Löcher  $h^+$ ) in das Bauelement injiziert. Dabei trat neben der QD-Emission auch eine Emission der Polymere auf, was zu breiten Emissionsspektren führte. Dieses Verhalten wies auf eine ineffiziente Ladungsträgerinjektion in die QDs hin, da die Ladungsträger nicht nur in den QDs strahlend rekombinierten, sondern auch in der Injektionsschicht (PPV). Colvin et al. erreichten mit diesen ersten auf QDs basierten LEDs eine Effizienz

zwischen 0,001 und 0,01 %.<sup>39</sup> Die geringe Effizienz kam zudem durch den schlechten Ladungsträgertransport zwischen den einzelnen QDs zustande, da diese durch organische Liganden örtlich voneinander getrennt waren.

Artemyev et al. stellten 1997 die erste QD-LED her, die eine reine Emission der QDs zeigte, da diese ohne eine Injektionsschicht nur zwischen zwei Elektroden eingebettet wurden.<sup>209</sup> Aber auch diese Bauelemente wiesen ein breites Emissionsspektrum auf, da die verwendeten QDs nicht durch eine anorganische Hülle, sondern durch organische Stabilisatoren (Liganden) passiviert waren. Dadurch trat eine breite Emission auf, die durch unterschiedliche Fallen (*engl.* traps) verursacht wurde, die in solchen organisch passivierten QDs vorkommen.

Kurze Zeit später gelang es 1997 Schlamp et al., mit einem vergleichbaren Bauelementdesign eine Effizienz von 0,22 % und eine Helligkeit von 600 cd/m<sup>2</sup> zu erreichen.<sup>42</sup> Anstatt CdSe-Nanokristalle wurden CdSe-QDs mit einer CdS-Hülle verwendet, wodurch die QDs an Stabilität und Quantenausbeute gewannen. Zusätzlich wurde zum Schutz vor Umwelteinflüssen eine Silberschicht auf die Magnesiumelektrode aufgebracht. Diese Bauelemente wiesen nur noch eine geringe Emission der PPV-Schicht auf. In Abbildung 16 ist der schematische Aufbau einer solchen QD-LED zu sehen. Die Werte für die energetische Lage der Bänder bzw. Austrittsarbeiten wurden der Literatur entnommen.<sup>60,63,210,211</sup>



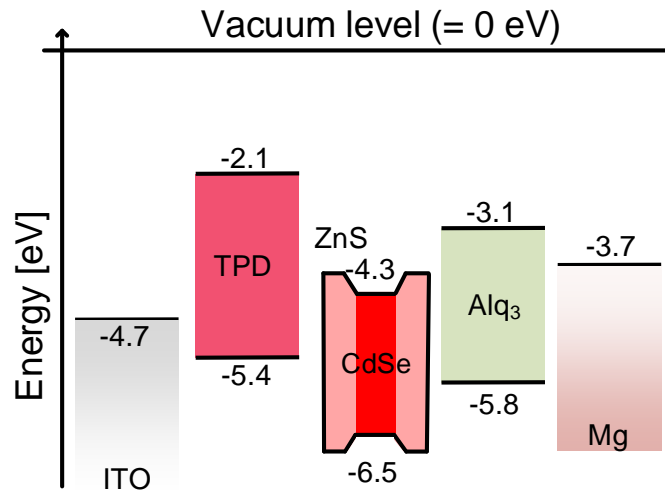
**Abbildung 16:** Energiebandschema der Schichtfolgen ITO, PPV, QDs (CdSe/CdS) und Mg/Ag in einer QD-LED.

### 3. Konzept der QD-LED

---

Für diese QD-LEDs wurden Einsatzspannungen zwischen 4,5 und 20 V benötigt, um eine Emission zu erhalten.<sup>39,42,209,212</sup> Der Grund für die hohen Spannungen war auf das Design zurückzuführen. Durch den energetischen Abstand des Leitungsbandes der QDs und der Austrittsarbeit der Elektroden von mehreren 100 meV kam es zu hohen Einsatzspannungen. Zusätzlich wurden die QDs durch den direkten Kontakt mit den Elektroden aufgeladen, was zu einer Reduzierung der QY und einer geringen Effizienz der Bauelemente führte. Um die Effizienz und Helligkeit der Bauelemente zu steigern und die Einsatzspannungen zu reduzieren, wurden die Elektronen- und Lochhilfsschichten optimiert bzw. erweitert.

Auf diese ersten auf CdSe bzw. CdS basierenden QD-LEDs folgten weitere Bauelemente. Hierbei war das Ziel der Weiterentwicklung die Optimierung der Ladungsträgerinjektion, da eine ausgeglichene Ladungsträgerbalance unabdingbar ist für effiziente Bauelemente. Die Lochinjektion wurde in den QD-LEDs bereits in den 90er-Jahren durch organische Hilfsschichten unterstützt. Die Elektroneninjektion jedoch wurde längere Zeit durch keine weitere Schicht verbessert. Erst im Jahre 2002 wurde aus diesem Grund erstmals auch auf der Seite der Kathode eine Elektronentransportschicht, bestehend aus Aluminium-tris(8-hydroxychinolin) ( $\text{Alq}_3$ ), in eine QD-LED implementiert.<sup>60</sup> Durch diese zusätzliche Schicht und das Ersetzen von PPV durch N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidin (TPD), konnten neue Rekordwerte für die Effizienz (0,52 % bzw. 1,9 cd/A) und die Helligkeit (2000 cd/m<sup>2</sup>) erzielt werden. Durch diese beiden neuen Injektionsschichten können die Ladungsträger zu den QDs transportiert werden und dort strahlend rekombinieren. Das schematische Bänderdiagramm zu diesen QD-LEDs ist in Abbildung 17 gezeigt.



**Abbildung 17:** Schematischer Aufbau einer QD-LED mit Hilfsschichten auf der Kathoden- und Anodenseite nach Coe et al.<sup>60</sup>

Auf der Loch- (p-) Seite gibt es verschiedene organische Materialien, die zur Verbesserung des Lochtransports beitragen. Grundsätzlich wird zwischen einer Lochinjektions- und einer Lochtransportschicht unterschieden. Zum jetzigen Zeitpunkt werden überwiegend Poly[N,N'-bis(4butylphenyl)-N,N'-Bis(phenyl)-benzidin] (poly-TPD)<sup>44,45,97,213-217</sup> und PVK<sup>48,49,79,218</sup> neben 4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1'1-biphenyl (CBP)<sup>64,219</sup> und poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(4,4'-(N-(4-sec-butylphenyl))diphenylamin)] (TFB)<sup>204,220</sup> als Lochtransportschichten verwendet. Als Injektionsschicht hat sich Poly(3,4-ethyldioxythiophen) Polystyren-Sulfonat (PEDOT:PSS) etabliert.<sup>48,61,107,213,221</sup> Es unterstützt nicht nur die Injektion der Löcher, sondern hat zusätzlich einen glättenden Effekt auf die ITO-Elektrode<sup>43,212</sup>, wodurch die Wahrscheinlichkeit für Kurzschlüsse im Bauelement reduziert wird. Das HOMO (höchstes besetztes Molekülorbital, *engl.* highest occupied molecular orbital) liegt für PEDOT:PSS bei 5,2 eV.<sup>213,222,223</sup>

Poly-TPD hingegen unterstützt nicht nur den Lochtransport zu den QDs durch das tief liegende HOMO (5,2 eV bis 5,4 eV) und die Fähigkeit Löcher gut zu leiten ( $\mu_p$ :  $1 \times 10^{-4} - 2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )<sup>224-226</sup>, sondern dient auf Grund der Position des LUMOs (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital, *engl.* lowest unoccupied molecular orbital) bei 2,3 eV zur Elektronenblockade.<sup>227-229</sup> Elektronen, die die QD-Schicht ohne eine Rekombination passieren, werden an der Grenzfläche zum poly-TPD geblockt.<sup>214,230</sup> Durch diesen Prozess wird die externe Quanteneffizienz (EQE) der Bauelemente gesteigert, da die Rekombinationsrate erhöht wird.<sup>231</sup> Wenn die energetische Lage des HOMOs der Lochhilfsschichten und die Lage des LUMOs der Elektronenhilfsschichten einen geringen ener-

### 3. Konzept der QD-LED

---

getischen Unterschied zu dem Valenz- bzw. Leitungsband der QDs aufweisen, tritt die Rekombination in den Bauelementen idealerweise ausschließlich in den QDs auf. Es kann jedoch auch zu einer Emission aus dem Lochleiter kommen, wenn die Ladungsträger nicht effizient in die QDs injiziert werden, was unter anderem durch eine nicht optimale Lage des HOMO's und des LUMO's verursacht werden kann.

In der Literatur wurde bereits nach anorganischen Alternativen für die organischen Lochhilfsschichten auf der Seite der Anode gesucht, da diese gegen Umwelteinflüsse stabiler sind. Es gibt bereits erste QD-LEDs, bei denen das PEDOT:PSS durch beispielsweise  $\text{MoO}_3$ <sup>56,57</sup> oder  $\text{NiO}$ <sup>29,58,62</sup> ersetzt wurde. QD-LEDs mit anorganischen Lochhilfsschichten konnten sich jedoch bis heute nicht durchsetzen, da die Effizienzen und Helligkeiten unter denen der QD-LEDs mit den organischen Lochhilfsschichten liegen.

Auf der Kathodenseite findet neben  $\text{Alq}_3$ <sup>43,232,233</sup> auch 2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazol) (TPBI)<sup>84,97,211,234</sup> Anwendung als Elektronentransportschicht. Durch das Implementieren der zusätzlichen Lochinjektionsschicht PEDOT:PSS konnte in Verbindung mit poly-TPD und TPBI die Effizienz der QD-LEDs weiter gesteigert werden.<sup>43,235</sup> So wurde in der Literatur für grün emittierende QD-LEDs eine Effizienz von 1,1 cd/A, für orangene 1,8 cd/A und für rote 2,8 cd/A erreicht.<sup>43</sup> Sun et al. zeigten 2007, dass auch die Helligkeit durch das optimierte Konzept deutlich gesteigert werden kann (3700 cd/m<sup>2</sup> (grün), 4470 cd/m<sup>2</sup> (orange) und 9064 cd/m<sup>2</sup> (rot)).<sup>43</sup> Gleichzeitig konnte die Einsatzspannung, bei der eine erste Emission auftritt, auf 3-4 V reduziert werden, was ein Hinweis auf eine reduzierte Höhe der Ladungsträgerinjektionsbarriere sein kann. QD-LEDs mit optimierten Hilfsschichten für die Elektronen und Löcher zeigten keine weitere Emission der Injektionsschicht mehr, sondern nur eine schmale defektfreie Emission (FWHM: 28-32 nm) der QDs.

Durch die Verwendung des  $\text{Alq}_3$  wurden zwar die Eigenschaften der QD-LEDs verbessert. Zeitgleich wurden die QD-LEDs aber durch die Eigenschaften des Materials anfällig für Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff. Aus diesem Grund wurde nach anorganischen Materialien gesucht.

Es hat sich gezeigt, dass ZnO-Nanokristalle (ZnO-NK) eine attraktive Alternative zu  $\text{Alq}_3$  bieten. Durch die Substituierung der  $\text{Alq}_3$ -Elektronenhilfsschicht durch ZnO-Nanokristalle konnte eine weitere Leistungssteigerung in der Helligkeit und Effizienz der QD-LEDs erzielt werden. ZnO-NK können aus der Flüssigphase synthetisiert und

somit per Schleuderbeschichtung auf die QDs aufgebracht werden. Die Ladungsträgerbeweglichkeit liegt mit 1 bis  $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  in einer vergleichbaren Größenordnung wie die des poly-TPDs.<sup>226,228</sup> Dies ist wichtig, damit nicht eine Ladungsträgerart bevorzugt injiziert wird, da sonst die externe Effizienz der Bauelemente reduziert würde. Die hellsten ( $220\,000 \text{ cd/m}^2$ ) und effizientesten (EQE bis zu 20 %) QD-LEDs weisen alle eine Hilfsschicht aus ZnO auf.<sup>61,63,64</sup>

Neben dem Standard-Bauelementaufbau ist es ebenfalls möglich, das Bauelementdesign zu invertieren. Dies erlaubt eine Variation der verwendeten Materialien, da so Materialien nacheinander aufgebracht werden können, bei denen dies im Standarddesign nicht möglich gewesen wäre. So können zum Beispiel Lochhilfsschichten auf die QDs aufgedampft werden, wohingegen ein Aufschleudern der QDs auf die aufgedampften Lochhilfsschichten nicht möglich gewesen wäre, ohne diese zu zerstören. So wurden zum Beispiel die mit  $220\,000 \text{ cd/m}^2$  hellsten QD-LEDs mit einem invertierten Design hergestellt.<sup>64</sup> Die hohen Effizienzen von 18 % wurden ebenfalls mit einem invertierten Design erzielt<sup>63</sup>, wohingegen der Effizienzrekord von 20 % mit dem Standardaufbau erzielt wurde<sup>61</sup>.

## 3.2 Funktionsweise von ZnO in QD-LEDs

Die Verwendung von ZnO-NK als Hilfsschicht auf der Kathodenseite der QD-LEDs hat in den letzten Jahren gezeigt, dass diese einen positiven Einfluss auf das Bauelementverhalten ausüben. Die genaue Funktionsweise der ZnO-NK wird in der Literatur bis zum heutigen Zeitpunkt allerdings noch kontrovers diskutiert. In diesem Abschnitt werden die verschiedenen Ansätze zur Erklärung der Funktionsweise vorgestellt. Es gibt Hinweise auf einen verbesserten Elektronentransport, eine bessere Ladungsträgerinjektion oder ein Auf- bzw. Entladen der QDs durch den Einsatz einer ZnO-Schicht. Außerdem wird davon ausgegangen, dass ZnO auf Grund der energetischen Lage seiner Bänder als Lochblockade fungieren kann. Auch gibt es Anzeichen für eine Funktion

der ZnO-Schicht als optische Pufferschicht, die einen räumlichen Abstand zwischen der Metallelektrode und den QDs schafft.

## Hypothese 1: ZnO als Elektronentransportschicht

ZnO-NK können aufgrund ihrer natürlichen n-Hintergrunddotierung mit Ladungsträgerdichten von ca.  $10^{18} / \text{cm}^3$ <sup>3236</sup> und darüber und einer Beweglichkeit für Elektronen in ZnO-NK zwischen  $\mu_e = 1,3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und  $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ <sup>44,61,64,237,238</sup> als Alternative für organische Elektronentransportschichten eingesetzt werden. Organische Transportschichten wie beispielsweise Alq<sub>3</sub> weisen eine Beweglichkeit für Elektronen zwischen  $3,5 \times 10^{-6}$  und  $1,2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  auf<sup>239-241</sup>, was etwas geringer als die Elektronenbeweglichkeit in ZnO-NK. Für effiziente QD-LEDs ist eine ausgeglichene Ladungsträgerbalance notwendig. Um dies zu erreichen ist es vorteilhaft, wenn die Hilfsschichten sowohl für die Löcher als auch für die Elektronen eine vergleichbare Beweglichkeit für die jeweiligen Ladungsträger aufweisen. Für QD-LEDs wird häufig poly-TPD auf der Seite der Anode verwendet, welches eine Beweglichkeit für die Löcher von  $1 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ <sup>224,226,228</sup> aufweist. Somit ist die Elektronenbeweglichkeit in den ZnO-NK vergleichbar mit der Lochbeweglichkeit im poly-TPD, was sich positiv auf das Bauelementverhalten auswirken sollte, da beide Ladungsträgerarten gleichmäßig zu den QDs transportiert werden.

## Hypothese 2: Verbesserte Ladungsträgerinjektion

Injektionsschichten in QD-LEDs dienen zur Unterstützung der Ladungsträgerinjektion in die aktive Schicht.<sup>29,48,62,64,242,243</sup> Die ZnO-NK sollen in diesem Fall die Injektion der Elektronen unterstützen.

Durch eine Steigerung der Anzahl der Elektronen in den QDs würde ein Anstieg im Strom erwartet unter der Annahme, dass die QD-LED elektronendominiert ist. Läge ein lochdominiertes Bauelement vor, träte durch eine erhöhte Anzahl an Elektronen keine bzw. nur eine geringe Veränderung im Strom auf; allerdings müsste sich die Leuchtdichte besonders bei geringen Spannungen erhöhen.



Aus der Literatur ist bekannt, dass sich die Einschaltspannung der QD-LEDs durch den Einsatz einer Schicht aus ZnO-NK im Vergleich zu den QD-LEDs ohne ZnO-Hilfsschicht verringert.<sup>48,62</sup> Zusätzlich wird die Leuchtdichte in diesen Bauelementen gesteigert. Unter der Annahme, dass eine QD-LED ohne ZnO-Hilfsschicht lochdominiert wäre, würde eine Zunahme der Leuchtdichte mit einer ZnO-Hilfsschicht auf eine verbesserte Elektroneninjektion und damit auf eine bessere Ladungsträgerbalance hinweisen.

Zusätzlich wird in der Literatur der Einfluss der Kristallgröße diskutiert.<sup>242,243</sup> ZnO-NK, die eine Größe von 2-3 nm und somit eine starke Quanteneinschränkung aufweisen, sollen bezüglich der Effizienz und der Helligkeit die besten Ergebnisse erzielen. Die genaue Funktion der Kristallgröße konnte bis heute nicht abschließend geklärt werden, wobei einige Arbeiten eine Auger-unterstützte Ladungsträgerinjektion<sup>44,63,243,244</sup> in kleinen Nanokristallen vorschlagen.<sup>242,243</sup>

## Hypothese 3: ZnO als Lochblockade

Durch die energetisch tiefe Lage des Valenzbandes der ZnO-NK wird diesen eine lochblockende Funktion zugeschrieben.<sup>48,59,78,79</sup> Durch den großen Unterschied der Valenzbandkanten der QDs und der ZnO-NK, welcher abhängig von den ZnO-NK und den QDs mehrere eV betragen kann, sammeln sich die Löcher an der Grenzfläche zwischen den QDs und den ZnO-NK. So können überschüssige Elektronen mit den angesammelten Löchern strahlend rekombinieren, was zu einer Steigerung der Leuchtdichte führt.

## Hypothese 4: ZnO als Puffer-Schicht

Durch den direkten Kontakt von QDs zur Metallelektrode (z.B. Al, Ag usw.) kann es zum Quenchen der Lumineszenz kommen. Grundsätzlich werden dafür in der Literatur zwei Ursachen genannt.

Die eine Theorie besagt, dass das Quenchen durch einen Ladungstransfer zustande kommen kann, durch den die QDs aufgeladen werden. Dabei können die QDs, die im Kontakt zu einem Metall sind, sowohl negativ als auch positiv aufgeladen werden. Bei

### 3. Konzept der QD-LED

---

dem direkten Kontakt der Elektrode mit den QDs kommt es durch den Unterschied zwischen der Austrittsarbeit (Elektrode) und dem Leitungsband (QDs) zu einem spontanen Ladungstransfer.<sup>61,63</sup> Mashford et al. gehen davon aus, dass die positiv geladenen QDs im Betrieb ( $U > 0$  V) mit Elektronen gefüllt und wieder neutral werden, wodurch die Emission effizienter wird.<sup>63</sup> Überwiegend wird jedoch davon ausgegangen, dass die QDs beim Anlegen einer Spannung  $> 0$  V negativ geladen werden.<sup>61,219</sup> In diesem Fall werden die QDs im Betrieb mit Elektronen geflutet und negativ aufgeladen.

Die Emission wird durch das Aufladen der QDs reduziert, da nur in neutral geladenen QDs eine effizient strahlende Rekombination stattfindet. Bei den geladenen QDs hingegen steigt die Rate der nichtstrahlende Augerrekombination, durch die zunehmende Teilchenzahl (3 bei Trionen statt 2 bei neutralen Exzitonen) in den QDs an.<sup>245</sup> Eine weitere Möglichkeit liegt im Energietransfer zwischen der Metallelektrode und den QDs. Dabei kommt es durch eine Interaktion der Felder im QD und den nicht abgeschirmten Elektronen der Metalloberfläche zu einem nichtstrahlenden Energietransfer ins Metall. Dabei werden Oberflächenplasmonen im Metall angeregt, welche mit der Landau-dämpfung abklingen.<sup>246</sup> Bei diesen nichtstrahlenden Prozessen wird die Quantenausbeute der QDs reduziert, was zu einer verminderten Lichtausbeute in den QD-LEDs führt.

Eine zusätzliche ZnO-Schicht zwischen den QDs und der Metallelektrode führt zu einem räumlichen Abstand<sup>59,80</sup> der beiden Schichten, wodurch die QD-LEDs heller und effizienter sind als QD-LEDs ohne eine ZnO-Schicht.

# Kapitel 4

## Experimentelle Grundlagen

In diesem Kapitel wird der Aufbau von QD-LEDs beschrieben und die einzelnen Schichten, die in QD-LEDs zum Beispiel die Injektion der Ladungsträger unterstützen oder für die Lichtemission verantwortlich sind, vorgestellt. Des Weiteren werden die verschiedenen Materialien, die in dieser Arbeit als aktives Medium und als Elektrophilsschicht verwendet werden, vorgestellt. Dabei wird auf die chemische Synthese der Materialien eingegangen.

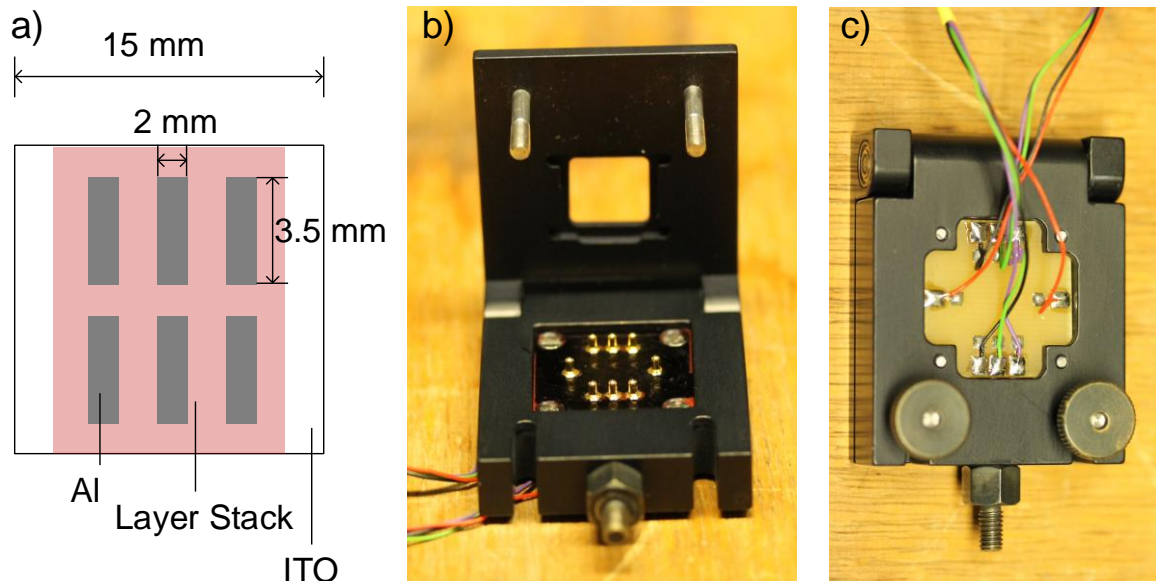
### 4.1 Aufbau der QD-LEDs

Aus Kapitel 3.1 ist bereits bekannt, dass effiziente QD-LEDs in der Regel aus mehreren Schichten bestehen. In dieser Arbeit werden standardmäßig ITO-Substrate mit einem Schichtwiderstand von  $15 \Omega/\square$  und einer Transmission von 87 % (bei 550 nm) als transparente Anode verwendet. Auf das ITO bzw. das Graphen wird PEDOT:PSS der Firma *Heraeus* zur Unterstützung der Lochinjektion aufgebracht. Für die Lochtransportschicht wird poly-TPD der Firma *Solaris Chem Inc.* verwendet. Die genaue Vor- und Nachbehandlung der Lochhilfsschichten kann dem Anhang A1.2 entnommen werden. Auf das Schichtsystem aus PEDOT:PSS und poly-TPD wird im Anschluss die jeweilige aktive Schicht aus QDs aufgebracht. In dieser Arbeit werden CdSe-QDs mit einer CdS- bzw. einer ZnS-Hülle, CIS-QDs mit einer ZnS-Hülle und ZnCdSe-QDs mit einer ZnS-Hülle als aktive Komponenten verwendet. Auf die Synthese der einzelnen QD-Dispersionen wird im Kapitel 4.2 eingegangen.

#### 4. Experimentelle Grundlagen

---

Da sich ZnO bereits in der Literatur als anorganische Elektronenhilfsschicht etabliert hat, werden die QD-Schichten mit einer ZnO-Schicht versehen. Diese kann aus Nanokristallen (NK), die mittels Schleuderbeschichtung oder dem Sol-Gel Verfahren<sup>62,247</sup> aufgebracht werden, oder aus einer gesputterten Schicht<sup>29,57</sup> bestehen. Abschließend wird für die spätere Kontaktierung eine Aluminiumkathode thermisch auf die Schichten aufgebracht. Die genauen Prozessparameter zum Aufbringen der ZnO-NK und der Aluminiumkathode können ebenfalls den Anhängen A1.6 und A1.7 entnommen werden. Die resultierenden QD-LEDs weisen eine Fläche von  $7 \text{ mm}^2$  ( $2 \times 3,5 \text{ mm}^2$ ) auf. Pro ITO-Substrat werden sechs QD-LEDs prozessiert. Eine schematische Darstellung eines ITO-Substrates mit sechs QD-LEDs ist in Abbildung 18 a) zu sehen. Für die spätere opto-elektrische Charakterisierung werden die ITO-Substrate in einen Probenhalter gegeben, mit dem es möglich ist, die QD-LEDs einzeln zu kontaktieren. Der in dieser Arbeit verwendete Probenhalter ist in der Abbildung 18 b) im geöffneten und in Abbildung 18 c) im geschlossenen Zustand zu sehen. Auf der einen Seite des Halters ist eine  $15 \times 15 \text{ mm}$  große Vertiefung, in das Substrat eingelegt wird. Auf dieser Seite des Halters befindet sich außerdem ein Fenster, durch das die Emission detektiert werden kann. Die sechs Al-Kontakte werden jeweils beim Schließen des Probenhalters mit einem gefederten Goldkontaktstift kontaktiert. Links und rechts wird die ITO-Elektrode mit jeweils einem gefederten Goldkontakt kontaktiert. Der Probenhalter kann auf eine Stahlstange geschraubt werden, welche dann auf eine Schiene montiert werden kann. So können alle sechs QD-LEDs nacheinander elektrisch und opto-elektronisch vermessen werden.

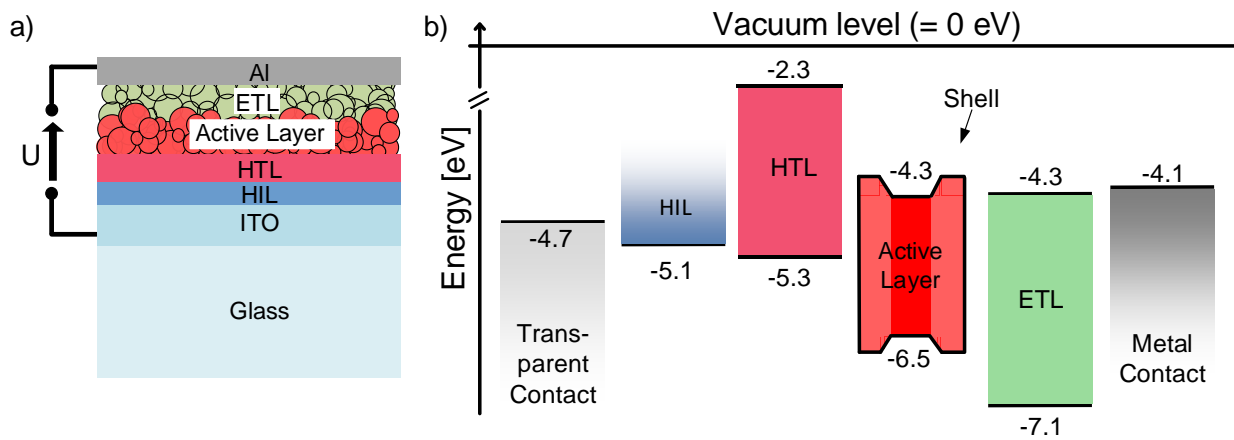


**Abbildung 18:** a) Schematische Darstellung eines ITO-Substrats mit sechs QD-LEDs mit einer emittierenden Fläche von  $7 \text{ mm}^2$ , b) Probenhalter zur elektrischen und opto-elektrischen Charakterisierung der QD-LEDs und c) geschlossener Probenhalter aus b).

In Abbildung 19 ist in a) ein schematischer Aufbau einer QD-LED im Querschnitt gezeigt. Dabei ist die aktive Schicht in Hilfsschichten eingebettet. In der Abbildung 19 b) ist ein schematisches Bänderdiagramm für eine QD-LED mit Hilfsschichten auf der Anoden- und Kathodenseite dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Lochtransportschicht (*engl.* hole transporting layer, HTL) auf Grund ihrer energetischen Lage in den QD-LEDs nicht nur als Lochtransporter, sondern auch als Elektronenblockade fungieren kann, ebenso wie die Elektronentransportschicht (*engl.* electron transporting layer, ETL) als Lochblocker. Die energetische Lage der QDs ist abhängig von dem jeweiligen Material, aus dem sie bestehen. Hier wurden exemplarisch die Werte für CdSe/ZnS angenommen.<sup>60</sup> Für die aktive Schicht werden im Verlauf dieser Arbeit CdSe/ZnS (Kapitel 5), CdSe/CdS (Kapitel 6), CIS/ZnS (Kapitel 7), CIS/ZnS gefolgt von ZnCdSe/ZnS oder eine Mischschicht aus CIS/ZnS und ZnCdSe/ZnS (Kapitel 7) verwendet. Die Werte für die HTL (z.B. poly-TPD (*Solaris Chem Inc.*)) wurden vom Hersteller angegeben. Für das HOMO der HIL (z.B. PEDOT:PSS) hingegen wurden Werte aus der Literatur herangezogen.<sup>248</sup> In Kapitel 5.1 werden HIL und HTL und ihre Implementierung in QD-LEDs vorgestellt. Für die ETL wurden exemplarisch Werte für ZnO (*Nanograde AG*) vom Hersteller verwendet. Die jeweiligen Werte für die Austrittsarbeiten der beiden Kontakte (z.B. ITO (transparenter Kontakt), Al (Metallkontakt)) wurden ebenfalls der Literatur

## 4. Experimentelle Grundlagen

entnommen.<sup>63</sup> Dabei kann für die transparente Elektrode beispielsweise Graphen verwendet werden, wie es in Kapitel 6 vorgestellt wird.



**Abbildung 19:** a) Schematischer Aufbau und b) schematisches Bänderdiagramm einer QD-LED mit Hilfsschichten.

# 4.2 Synthesen verschiedener QDs

In diesem Abschnitt werden die verschiedenen Synthesen der kolloidalen QDs bzw. der Nanokristalle vorgestellt, welche in dieser Arbeit für die Bauelemente verwendet wurden.

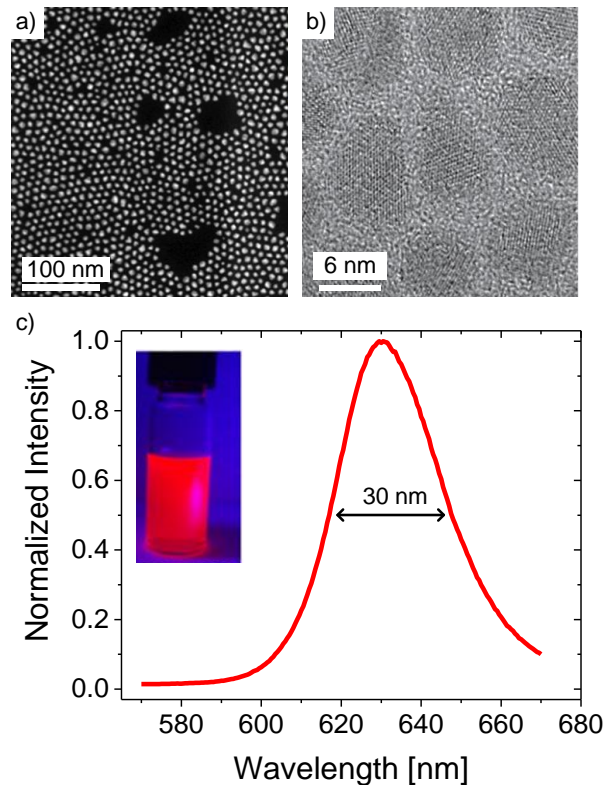
## 4.2.1 Synthese der CdSe/ZnS-QDs

Für die Herstellung der rot emittierenden CdSe-QDs mit einer ZnS-Hülle wird eine aus der Literatur bekannte Synthese<sup>114,115,249</sup> leicht abgeändert.<sup>127</sup> Diese QDs wurden von E. Mutlugün von der Abdullah Gül Universität (Türkei) synthetisiert und zur Verfügung gestellt. Es werden 1 mmol Cadmiumoxid (CdO), 1,68 mmol Zinkacetat-Dihydrat und 5 ml Ölsäure in einen 50 ml Dreihalskolben gegeben und unter Vakuum (ca. 0,01 mbar) für 30 min auf 140 °C erhitzt, um Cadmiumoleat und Zinkoleat zu erhalten. Anschließend wird die Lösung auf 50 °C abgekühlt und 25 ml 1-Octadecen (1-ODE)

hinzugegeben. Daraufhin wird die Lösung erneut unter Vakuum auf 100 °C und anschließend unter Argon auf 300 °C erhitzt.

In zwei getrennten Gefäßen werden jeweils Selen (Se) bzw. Schwefel (S) in Trioctylphosphin (TOP) gelöst (1 M TOP-Se und 2 M TOP-S) und über Nacht unter Schutzatmosphäre bei 100 °C kontinuierlich mit 800 upm gerührt. Von dieser Lösung werden 0,2 ml schnell in den Dreihalskolben gegeben, sobald die Lösung darin auf 300 °C erwärmt ist. Nach 80 Sekunden werden 0,3 ml Dodecanthiol (1-DDT) in 1 ml 1-ODE zu dem Reaktionsgemisch hinzugefügt. Nach 20 Minuten wird 1 ml des TOP-S Gemisches langsam (innerhalb von 10 Minuten) in den Dreihalskolben gegeben. Anschließend wird die Lösung nach und nach auf Raumtemperatur abgekühlt. Die so gewonnen QDs werden durch die Zugabe von Aceton und Methanol und anschließendem Zentrifugieren zum Ausfallen gebracht<sup>250</sup>, damit überschüssige Produkte aus der Synthese entfernt werden. Abschließend wird das Gemisch abgeschüttet und die QDs in Toluol dispergiert.

Die nach dieser Synthese hergestellten QDs weisen eine Größe von ca. 6 nm auf. In Abbildung 20 a) ist eine Weitwinkel annulare Dunkelfeld (*engl.* High-Angle Annular Dark Field, HAADF) TEM-Aufnahme der QDs zu sehen. Aus dem hochauflösenden TEM-Bild aus Abbildung 20 b) wird die Form und Größe der QDs ersichtlich. Diese beiden Aufnahmen (Abbildung 20 a) und b)) wurden aus der Literatur entnommen.<sup>127</sup> Die QDs weisen eine Zinkblende-Struktur auf. Ein exemplarisches auf das Maximum normiertes PL-Spektrum ist in der Abbildung 20 c) gezeigt. Das Spektrum ist bei ca. 630 nm zentriert und weist eine Halbwertsbreite von ca. 30 nm auf. Für die Aufnahme des PL-Spektrums wurde ein *FluoroLog-3* der Firma *HORIBA Jobin Yvon* mit einer Anregungswellenlänge von 375 nm verwendet. In dem Inset der Abbildung 20 c) ist ein Foto einer QD-Dispersion aus Toluol unter UV-Beleuchtung zu sehen.<sup>127</sup>



**Abbildung 20:** a) HAADF TEM-Aufnahme<sup>127</sup>, b) hochaufgelöste TEM-Aufnahme<sup>127</sup> und c) PL-Spektrum der CdSe/ZnS-QDs. In dem Inset von c) ist die QD-Dispersion unter UV-Beleuchtung<sup>127</sup> zu sehen.

### 4.2.2 Synthese der CdSe/CdS-QDs

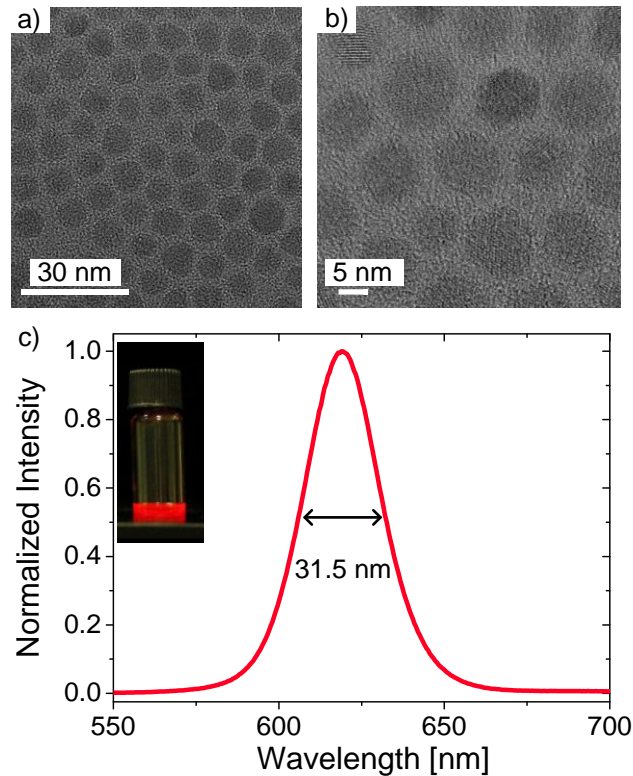
Die rot emittierenden CdSe-QDs mit einer CdS-Hülle werden in einem zweistufigen Prozess nach einem modifizierten Rezept von Chen et al. hergestellt.<sup>116</sup> Die Synthese dieser QDs wurde von Y. Keleştemur aus der Gruppe von H. V. Demir von der Bilkent Universität (Türkei) durchgeführt und für diese Arbeit zur Verfügung gestellt.

Zuerst wird der CdSe-Kern synthetisiert und im Anschluss wird die CdS-Hülle wachsen gelassen. Für den Kern werden 85 mg Cadmiummyristat, 16,5 mg Selendioxyd und 10 ml Octadecen zusammen in einen Dreihalskolben gegeben. Die Lösung wird für 10 bis 15 Minuten unter ständigem Rühren entgast. Nachdem die flüchtigen Lösungsmittel und Verunreinigungen entfernt wurden, wird die Lösung innerhalb von 10 Minuten auf 240 °C erhitzt. Die Bildung der Kerne beginnt bei ca. 220 bis 240 °C und ist anhand einer gelblichen Verfärbung der Lösung zu erkennen. Die Temperatur der Lösung wird



so lange bei 240 °C gehalten, bis die gewünschte Kerngröße, in diesem Fall ca. 4 nm, erreicht ist. Nach dem Wachstum der CdSe-Kerne werden diese mittels Aceton zum Ausfallen gebracht. Im Anschluss werden die Kerne in Hexan redispersiert.

Für das Wachstum der CdS-Hülle werden 100 nmol der CdSe-Kerne (in Hexan), 3 ml Octadecen und 3 ml Oleylamin in einen Vierhalskolben gegeben. Der Vierhalskolben wird unter Vakuum gesetzt und auf 100 °C erhitzt, um das Hexan und andere organische Rückstände zu entfernen. Anschließend wird die Lösung unter Argonatmosphäre auf 310 °C erwärmt. Sobald die Lösung 240 °C erreicht, wird Cadmiumoleat (0,2 M in Octadecen verdünnt) als Cadmium-Precursor und Oktanthiol (verdünnt in Octadecen) als Schwefel-Precursor mit einer Rate von 3 ml/Stunde in das Gemisch injiziert. Nach 2 Stunden unter 310 °C wird das Hüllenwachstum gestoppt, indem die Temperatur reduziert wird. Die fertig synthetisierten CdSe/CdS-QDs werden mit Aceton zum Ausfallen gebracht und abschließend in Hexan redispersiert. Die CdSe/CdS-QDs weisen nach der Synthese einen Durchmesser von 4 nm auf und sind mit 6 Monolagen CdS als Hülle ummantelt. In der Abbildung 21 a) ist eine Transmissionselektronenmikroskop- (TEM-) Aufnahme der CdSe/CdS-QDs zu sehen. Die QDs weisen eine sphärische Geometrie auf und sind alle vergleichbar groß. In Abbildung 21 b) ist eine vergrößerte TEM-Aufnahme einiger CdSe/CdS-QDs zu sehen. Aus dieser geht hervor, dass die CdSe-QDs mit der CdS-Hülle ca. eine Größe von 5 nm aufweisen. Das PL-Spektrum der QDs ist bei ca. 619 nm zentriert und weist eine FWHM von ca. 31 nm auf. Für PL-Messung wurde ein Helium-Cadmium Laser (*Kimmon IK5451R-E*) mit einer Anregungswellenlänge von 442 nm verwendet. In dem Inset der Abbildung 21 a) ist eine CdSe/CdS QD-Dispersion in Toluol unter UV-Beleuchtung zu sehen.



**Abbildung 21:** a) TEM-Aufnahme der CdSe/CdS-QDs, b) detaillierter Ausschnitt einer TEM-Aufnahme von CdSe/CdS-QDs und c) PL-Spektrum von der QD-Dispersion. Im Inset ist die QD-Dispersion unter UV-Beleuchtung zu sehen.

### 4.2.3 Synthese der ZnO-Nanokristalle

Da aus der Literatur bekannt ist, dass für effiziente und helle QD-LEDs neben den organischen Hilfsschichten auch eine Hilfsschicht auf der Seite der Kathode notwendig ist, werden in dieser Arbeit ZnO-Nanokristalle (NK) als Elektronenhilfsschicht verwendet. Es werden im Laufe dieser Arbeit drei verschiedene ZnO-NK als Hilfsschicht in den QD-LEDs herangezogen. Dabei wird einmal auf kommerziell erhältliche Nanokristalle (ZnO-NA) der Firma *Nanograde AG* (seit 2017: *Avantam AG*) zurückgegriffen, deren Synthese hier nicht erläutert wird. Zum anderen werden zwei unterschiedliche Größen (3,2 nm und 5,1 nm) an NK nach der im Folgenden beschriebenen Synthese hergestellt und später in die Bauelemente implementiert. Diese wurden von S. Daumann aus dem Arbeitskreis Eppler der Universität Duisburg-Essen synthetisiert.<sup>251</sup> Die verwendete Synthese ist an die von Jun et al. angelehnt.<sup>252</sup> Die Synthese

wird unter Argonatmosphäre unter Anwendung der Schlenktechnik auf der Basis von reinem Ethanol durchgeführt. Alle notwendigen Lösungsmittel werden vor dem Verwenden getrocknet.

Zu Beginn werden 40 ml einer LiOH-haltigen (0,1 mol/l) Ethanollösung in einen Schlenk-Rundkolben gegeben. Damit sich das LiOH vollständig löst, wird der Rundkolben für 1 bis 2 Stunden in ein Ultraschallbad gegeben. Im Anschluss wird die Lösung für 20 Minuten unter ständigem Rühren auf 80°C erwärmt. Während dieser Zeit ist der Rundkolben die ganze Zeit durch einen Stopfen verschlossen. Nach den 20 Minuten werden 4 mmol wasserfreie Zinkacetate in den Kolben gegeben und dieser direkt danach wieder verschlossen. Die Lösung wird für weitere 10 Minuten bei 80 °C gerührt. Im Anschluss wird die Lösung mittels eines Eisbades abgekühlt.

Die so gewonnene Lösung enthält bereits ZnO-NK, welche noch gereinigt werden müssen. Dafür werden jeweils 5 ml der Lösung in Zentrifugenröhrchen gegeben, mit 40 ml n-Hexan vermengt und anschließend erneut für 30 Minuten in einem Eisbad abgekühlt. Nach dem folgenden Zentrifugierschritt (5 Minuten, 666 g) fallen die ZnO-NK aus und können in jeweils 2 ml Ethanol redispergiert werden. Im nächsten Schritt werden 4 ml der gereinigten ZnO-Dispersion erneut mit 40 ml n-Hexan vermengt. Nach ca. 30 Minuten haben sich die agglomerierten NK abgesetzt. Durch ein erneutes Zentrifugieren werden die NK von der Lösung separiert und in 1,5 ml Ethanol redispergiert. Abschließend wird der Inhalt der Zentrifugerröhrchen zusammengeschüttet und verdünnt, bis sich eine ZnO-Dispersion (6 ml) mit einer Konzentration von 30 mg/ml ergibt. Die Konzentration kann mittels UV-VIS-Spektroskopie kontrolliert werden. Nach dieser Synthese wurden zwei verschiedene Dispersionen hergestellt.

Der Unterschied liegt in der Größe der ZnO-NK. Die Dispersion UDE1 beinhaltet laut Herstellerangaben ZnO-NK mit einem Durchmesser von ca. 3,4 nm und die UDE2-ZnO-NK mit einem Durchmesser von 6,5 nm.<sup>251</sup> Die Durchmesser wurden von S. Daumann mittels der Absorption bestimmt. Das besondere an diesen ZnO-NK ist, dass sie nicht zusätzlich mit organischen Liganden stabilisiert werden müssen, um in eine stabile Dispersion überführt werden zu können. Um eine Langzeitstabilität zu erhalten, ohne dass die ZnO-NK weiter wachsen, müssen die Dispersionen bei -20 °C gelagert werden. Die energetische Lage der Valenzbandkante der NK wurde mittels UV-Photoelektronenspektroskopie zu 7,1 eV bestimmt. Durch Subtraktion der Bandlücke

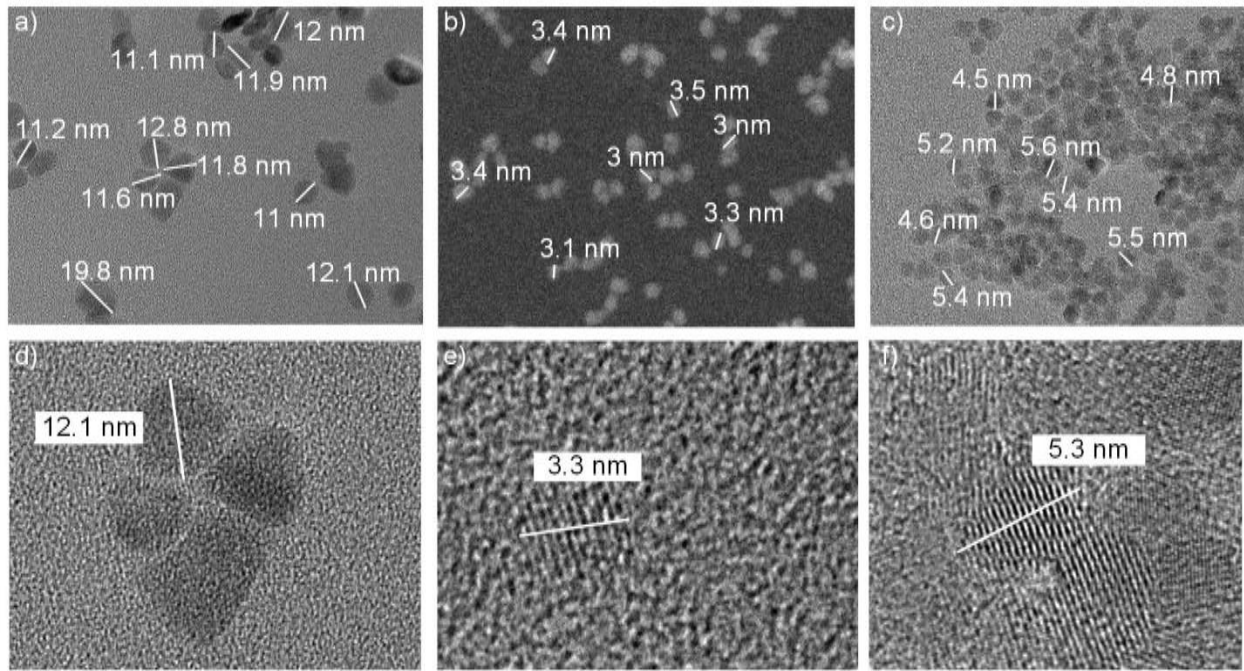
#### 4. Experimentelle Grundlagen

---

ckenenergie von 3,7 eV, welche mittels der Absorptionsspektroskopie bestimmt wurde, ergibt sich für die Elektronenaffinität der ZnO-NK 3,4 eV.<sup>251</sup>

Die kommerziell erhältlichen ZnO-NK der *Nanograde AG* messen laut Herstellerangaben 12 nm im Durchmesser.<sup>342</sup> Diese NK weisen eine Austrittsarbeit von 4,3 eV auf. Es wird davon ausgegangen, dass diese NK stark n-dotiert sind und das Fermi-niveau nahe der Leitungsbandkante liegt. Für die Elektronenaffinität wird aus diesem Grund ein Wert von 4,3 eV angenommen. Die Dispersion basiert auf Isopropanol und weist eine Konzentration von 2,5 wt% auf. Da diese ZnO-NK zusätzlich mit verschiedenen Liganden stabilisiert sind, kann diese Dispersion bei Raumtemperatur über einen langen Zeitraum gelagert werden. Ein Grund für die Wahl der verschiedenen NK ist, dass in der Literatur der Einfluss der Größe der ZnO-NK auf das Bauelementverhalten diskutiert wird.<sup>66-77</sup> Dieser wird im späteren Verlauf der Arbeit untersucht werden.

Um die genaue Größe der NK bestimmen zu können, wurden mit Hilfe von Dr. M. Heidelmann (ICAN) TEM- bzw. abgerasterte TEM- (STEM-) Aufnahmen erstellt. Zum Vermessen der NK wurde jeweils eine Aufnahme über einen Bereich mit mehreren NK erstellt (Abbildung 22 a)-c)). Es wurde eine gewisse Anzahl an ZnO-NK vermessen, woraus sich ergab, dass der Partikeldurchmesser nicht immer den Herstellerangaben entspricht. In Abbildung 22 d) bis f) ist jeweils ein ZnO-NK vergrößert abgebildet. Es wird deutlich, dass das ZnO-NA überwiegend amorph ist (Abbildung 22 d)). Die ZnO-UDE1 und 2 hingegen weisen eine kristalline Struktur auf (Abbildung 22 e) und f)). Die ZnO-UDE1 und 2 weisen eine hexagonale Wurtzit-Gitterstruktur auf. Die Kristallstruktur der ZnO-NA ist nicht bekannt.



**Abbildung 22:** TEM-Aufnahmen von ZnO-NA a) und d), (S)TEM-Aufnahme von ZnO-UDE1 b) und e) und TEM-Aufnahme von UDE2 c) und f).

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse aus der Auswertung der (S)TEM-Aufnahmen zusammengefasst. Der mittels der TEM-Aufnahmen bestimmte Durchmesser der ZnO-NA entspricht den Herstellerangaben. Es fällt jedoch auf, dass diese Nanokristalle im Gegensatz zu UDE1 und 2 keine sphärische Geometrie aufweisen. Der genaue Grund dafür ist nicht bekannt, da es keine Angaben zu der Herstellung der ZnO-NA gibt. Außerdem haben sich in der Dispersion oder bei der Probenpräparation Agglomerate gebildet, wie aus Abbildung 22 a) hervorgeht. Auf dieser Aufnahme ist ein größerer Nanokristall oder ein Agglomerat mit einer Größe von ca. 19 nm zu sehen. Dieses wurde bei der Berechnung des mittleren Durchmessers nicht berücksichtigt. Die ZnO-NK UDE1 und 2 weisen mit 33 % (UDE1) und 22 % (UDE2) eine deutlich größere Abweichung von den durch die Absorption bestimmten Werten auf. Ob und welchen Einfluss die unterschiedliche Größe auf das Bauelementverhalten haben wird, wird in Abschnitt 5.2 untersucht.

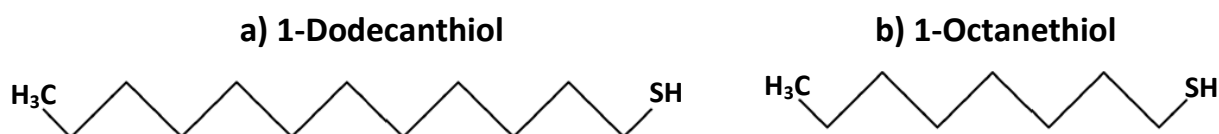
#### 4. Experimentelle Grundlagen

**Tabelle 1:** Herstellerangaben der ZnO-NK und mittels TEM-Aufnahmen bestimmter Durchmesser der verschiedenen ZnO-NK.

ZnO	Herstellerangeben Durchmesser [nm]	Mittels TEM bestimmter Durchmesser [nm]
ZnO-NA	$12 \pm 4$	$11,7 \pm 1,1$
UDE1	3,8 (Absorption)	$3,2 \pm 0,3$
UDE2	6,5 (Absorption)	$5,1 \pm 0,6$

### 4.2.4 Synthese der CIS/ZnS QDs mit verschiedenen Liganden

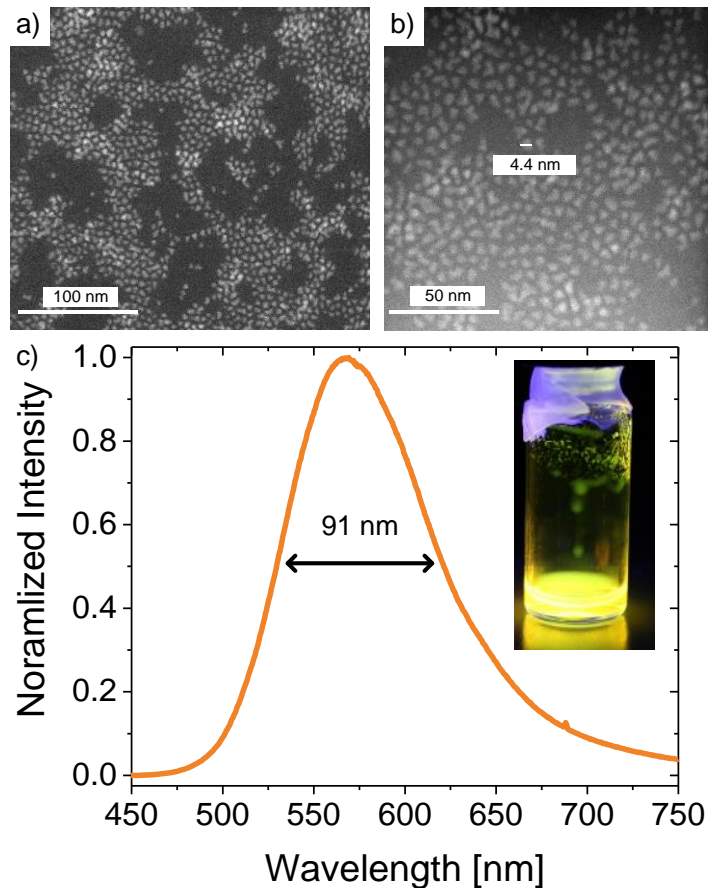
In dieser Arbeit werden CIS/ZnS-QDs, die von A. Hong aus der Arbeitsgruppe von Dr. H. S. Jang vom Korea Institute of Science and Technology (KIST) in Seoul (Südkorea) hergestellt und zur Verfügung gestellt wurden, als Cd-freie Alternative zu CdSe/ZnS bzw. CdSe/CdS verwendet. Im Laufe dieser Arbeit werden zwei verschiedene Arten von CIS/ZnS-QDs verwendet. Der Unterschied liegt in ihren Liganden. Es werden CIS/ZnS-QDs verwendet, die mit Dodecanthiol (DDT) oder mit Oktanthiol (OTT) als Liganden stabilisiert werden. Dabei stellt DDT aufgrund seiner Strukturformel den längeren und OTT den kürzeren Liganden dar. Die beiden Liganden sind in Abbildung 23 zu sehen.



**Abbildung 23:** a) Dodecanthiol (DDT) und b) Oktanthiol (OTT) Liganden.

Für die Synthese der mit OTT stabilisierten CIS/ZnS-QDs werden CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (Reinheit:  $\geq 99,99\%$ ), InCl<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O (Reinheit:  $99,99\%$ ), Zn(acetat)<sub>2</sub>, DDT (Reinheit:  $98,5\%$ ) und 1-Oktadezen (ODE, Reinheit:  $90\%$ ) von Sigma Aldrich verwendet. Weiterhin wird Natriumoleat (Reinheit:  $> 97\%$ ) von TCI benötigt. Zu Beginn werden die Cu-Oleat-, In-Oleat- und Zn-Oleat-Precursoren aus dem Natriumoleat nach Li et al.<sup>67</sup> und Park et al.<sup>103</sup> hergestellt. Den Schwefel-Precursor stellt das DDT dar, welches später gleichzeitig

als Ligand dienen wird. Es werden 0,5 mmol Cu-Oleat und 1 mmol In-Oleat mit 5 ml DDT und 15 ml ODE vermischt und unter einer Argon-Atmosphäre für 30 Minuten auf 230 °C erhitzt. Im Anschluss an diesen Schritt werden 4 mmol des Zn-Oleats in 1 ml DDT aufgelöst und nach und nach 5 ml ODE in die Reaktionsflasche gegeben. Die Lösung wird erneut erhitzt, diesmal jedoch auf 250 °C und für 7 Stunden auf dieser Temperatur gehalten, um die Hülle aus ZnS um den CIS-Kern wachsen zu lassen. Nach der Synthese werden die QDs dreimal mit Ethanol gewaschen und anschließend in Hexan redispersiert. So wird die überschüssige Organik, wie in diesem Fall das DDT, entfernt. Die so synthetisierten QDs weisen keine runde Form auf, wie sie z.B. für Cd-haltige QDs bekannt, sondern sind tetraedrisch. Aus der STEM-Aufnahme in Abbildung 24 a) wird die Form der QDs ersichtlich. Zur Bestimmung der QD-Größe wurde eine detaillierte STEM-Aufnahme erstellt, die in Abbildung 24 b) gezeigt ist. Die QDs weisen eine durchschnittliche Größe von ca. 5 nm auf. CIS/ZnS-QDs mit DDT-Liganden weisen eine Emissionswellenlänge von ca. 569 nm auf. Diese kann dem PL-Spektrum aus der Abbildung 24 c) entnommen werden. Das Spektrum weist eine für CIS/ZnS-QDs typische breite FWHM von ca. 91 nm auf. In dem Inset in Abbildung 24 c) ist eine CIS/ZnS-QD-Dispersion in Hexan unter UV-Beleuchtung zu sehen.



**Abbildung 24:** a) STEM-Aufnahme von CIS/ZnS-QDs, b) detaillierte STEM-Aufnahme von CIS-QDs und c) PL-Spektrum von CIS/ZnS-QDs in Lösung. In dem Inset ist eine CIS/ZnS-Dispersion in Hexan unter UV-Beleuchtung zu sehen.

Die CIS/ZnS-QDs mit OTT-Liganden werden nach derselben Methode hergestellt. Anstelle des DDTs als Schwefel-Precursor wird in diesem Fall OTT (Reinheit: > 97 %) als kürzerer Ligand verwendet. Die PL-QY dieser QDs beträgt ca. 53 %, was im Vergleich zu den mit DDT stabilisierten QDs (ca. 75 %) etwas geringer ist.





# Kapitel 5

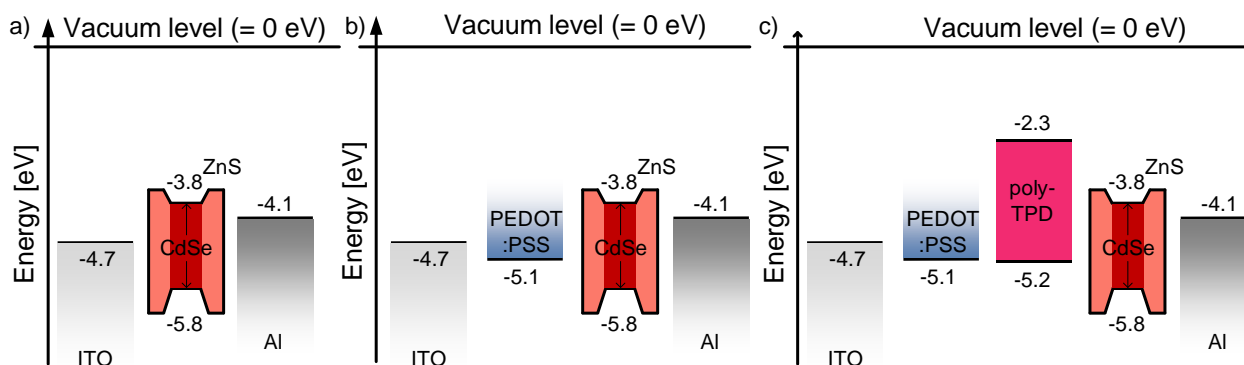
## Hilfsschichten in QD-LEDs

Wie in Kapitel 3 erläutert, sind für QD-LEDs Hilfsschichten notwendig, die die Ladungsträgerinjektion unterstützen. In diesem Kapitel wird auf die Implementierung von organischen Hilfsschichten auf der Seite der Anode und von ZnO-Hilfsschichten auf der Seite der Kathode eingegangen.

### 5.1 Entwicklung von Lochhilfsschichten für QD-LEDs

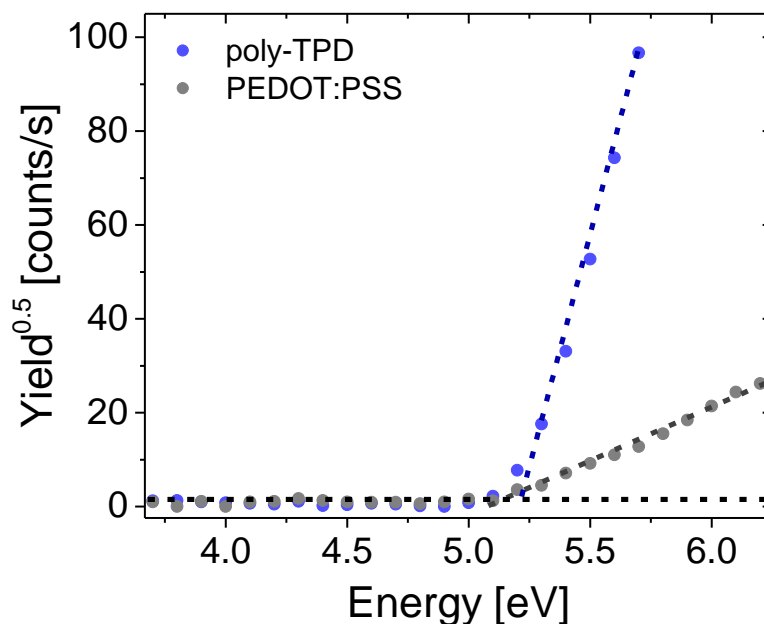
Die QD-basierten LEDs werden als Referenz nach dem einfachen Design realisiert, das aus einer transparenten ITO-Elektrode, einer QD-Schicht und einer Aluminium-Elektrode besteht. Um den Einfluss von PEDOT:PSS alleine und von PEDOT:PSS in Verbindung mit poly-TPD untersuchen zu können, wird jeweils eine zusätzliche Schicht in das Bauelement integriert. Die vereinfachten schematischen Bänderdiagramme für die drei Bauelementtypen sind in Abbildung 25 gegenübergestellt. In der Abbildung 25 a) ist das schematische Banddiagramm für eine einfache QD-LED zu sehen, die aus einer QD-Schicht besteht, die zwischen einer transparenten ITO-Anode und einer Aluminium-Kathode (Bauelement A) eingebettet ist.

## 5.1 Entwicklung von Lochhilfsschichten für QD-LEDs



**Abbildung 25:** Schematische Darstellung der Bänderdiagramme für a) eine einfache QD-LED ohne Hilfsschichten (Bauelement A), b) eine QD-LED mit PEDOT:PSS (Bauelement B) und c) eine QD-LED mit PEDOT:PSS und poly-TPD als Lochhilfsschichten (Bauelement C).

Beginnend mit dem einfachen Aufbau des Bauelements A, werden in den nächsten QD-LEDs sukzessive zwei organische Hilfsschichten implementiert. Es werden Bauelemente mit einer zusätzlichen PEDOT:PSS-Schicht (Bauelement B) und Bauelemente mit PEDOT:PSS gefolgt von einer poly-TPD-Schicht (Bauelement C) prozessiert. Die schematischen Bänderdiagramme für die Bauelemente B und C sind in der Abbildung 25 b) und c) dargestellt. Für die Angaben der Austrittsarbeit des ITOs und des Aluminiums sowie der energetischen Lage der CdSe/ZnS-QDs wurden Werte aus der Literatur herangezogen.<sup>43,63</sup> Die energetische Lage des HOMOs für PEDOT:PSS und poly-TPD wurden mittels Photoelektronenspektroskopie an Luft (*engl.* photo electron spectroscopy in air, PESA) bestimmt. In Abbildung 26 sind die PESA-Spektren für das in dieser Arbeit verwendete poly-TPD (blaue Punkte) und PEDOT:PSS (graue Punkte) dargestellt. Die Werte für das HOMO werden an dem Schnittpunkt der Nulllinie (0 counts/s) und der Geraden ermittelt, die durch die Messpunkte gelegt wird. Das HOMO des verwendeten PEDOT:PSS liegt bei 5,1 eV, das des poly-TPDs liegt bei 5,2 eV.

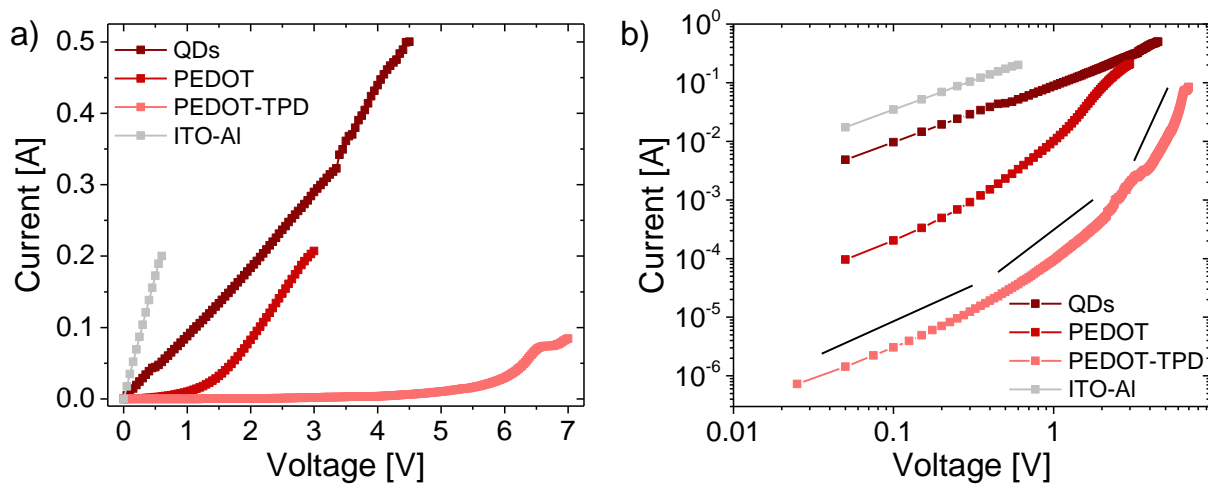


**Abbildung 26:** PESA-Spektren von PEDOT:PSS (graue Punkte) und poly-TPD (blaue Punkte).

Die Prozessierung der Bauelemente erfolgt mittels Schleuderbeschichtung. Die genauen Prozessparameter können dem Anhang A1.2 entnommen werden. Im Anschluss an die Herstellung werden die QD-LEDs auf ihre optischen und elektrischen Eigenschaften hin charakterisiert. Die Strom-Spannungs- (IU-) Kennlinien solcher QD-LEDs sind exemplarisch in Abbildung 27 a) linear dargestellt. Die Kennlinien werden für jeden Bauelementtyp bis zu der Spannung gezeigt, bei der die Bauelemente noch nicht degradieren. Bei höheren Spannungen bzw. Strömen beginnt eine Degradierung der Bauelemente, welche sich in einer Abnahme der Ströme und Leuchtdichten zeigt.

Für Bauelemente ohne weitere Hilfsschichten fließen in Abhängigkeit der Spannung hohe Ströme von bis zu 500 mA bei 4,5 V. Die aus den Messdaten resultierenden IU-Kennlinien weisen ein lineares Verhalten auf. Dies kann z.B. an Kurzschlüssen im Bauelement liegen. Wenn die QD-Schicht nicht vollständig geschlossen ist, kann der Strom an den Stellen, an denen zwischen dem Al und dem ITO keine QDs vorhanden sind, direkt von der Al-Elektrode über das ITO abfließen. Um auszuschließen, dass der gesamte Strom direkt von der Kathode über die Anode abfließt, wurden zum Vergleich Aluminiumkontakte direkt auf das ITO aufgebracht. Die Kennlinie dieser Referenz (graue Kennlinie) weist wie erwartet einen linearen Verlauf mit einer Steigung von 0,3 A/V auf. Die lineare Kennlinie des Bauelements A weist eine geringere Steigung (0,09 A/V) auf. Aufgrund der Linearität kann geschlossen werden, dass überwiegend

Kurzschlüsse vorliegen, die durch den direkten Kontakt der Al-Elektrode mit der ITO-Elektrode hervorgerufen werden. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass auch ein Teil des Stroms durch die QDs fließt. Dies kann durch eine Messung der Intensität überprüft werden. Tritt eine Intensität auf, wäre das ein Hinweis darauf, dass auch ein Teil des Stroms durch die QDs fließt und zu einer strahlenden Rekombination der Ladungsträger führt. Würden keine Kurzschlüsse vorliegen, würde ein nicht-lineares IU-Verhalten erwartet werden, welches für QD-basierte LEDs typisch ist.



**Abbildung 27:** IU-Kennlinien von QD-LEDs ohne Lochhilfsschichten, mit PEDOT:PSS, mit PEDOT:PSS und poly-TPD und der Referenz aus ITO und Al in a) linearer und b) doppellogarithmischer Auftragung. Die Fläche der QD-LEDs beträgt 7 mm<sup>2</sup>.

Durch das Einbringen einer PEDOT:PSS-Schicht zwischen der ITO-Anode und den QDs wird der Stromfluss durch die Bauelemente bei vergleichbaren Spannungen reduziert (maximal 207 mA bei 3 V). Selbst wenn die QD-Schicht nicht vollständig geschlossen ist, hat die Al-Elektrode keinen direkten elektrischen Kontakt zum ITO. Außerdem wird die Rauheit des ITOs durch das PEDOT:PSS verringert, wodurch die nachfolgenden QD-Schichten homogener werden. Diese Kennlinien weisen ein nichtlineares IU-Verhalten auf. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Kurzschlüsse reduziert werden konnten. Jedoch ist der Strom, der durch das Bauelement fließt, relativ hoch, was noch auf eine geringe Anzahl an Kurzschlüssen schließen lässt.

Abschließend wird eine Lochinjektionsschicht aus poly-TPD in die Bauelemente integriert, wodurch eine weitere Stromreduzierung von ca. einer Größenordnung auf maximal 8 mA bei 7 V hervorgerufen wird. Außerdem weisen diese QD-LEDs ein nichtlineares IU-Verhalten auf, wie es für QD-LEDs erwartet wird.

## 5. Hilfsschichten in QD-LEDs

---

Durch die zusätzlichen Schichten wird der Stromanstieg zu höheren Spannungen verschoben, was auf den Spannungsabfall an jeder einzelnen Schicht zurückzuführen ist, da jede Schicht einen zusätzlichen Widerstand in der QD-LED darstellt. Zusätzlich treten Heterogrenzflächen zwischen den jeweiligen Schichten auf, an denen sich Raumladungszonen ausbilden können. Außerdem stellen bei diesen Bauelementkonzepten die Elektronen die Majoritätsladungsträger in den QDs dar, da die energetische Barriere zwischen der Al-Elektrode und den QDs ( $\Delta\phi_{\text{QDs-Al}}$  0,3 eV) geringer ist als zwischen dem poly-TPD (bzw. dem PEDOT:PSS oder ITO) und den QDs ( $\Delta\phi_{\text{TPD-QDs}}$  0,5 eV,  $\Delta\phi_{\text{PEDOT-QDs}}$  0,7 eV und  $\Delta\phi_{\text{ITO-QDs}}$  1,1 eV). Dies geht aus Simulationen hervor, auf die in Kapitel 5.3 weiter eingegangen wird.

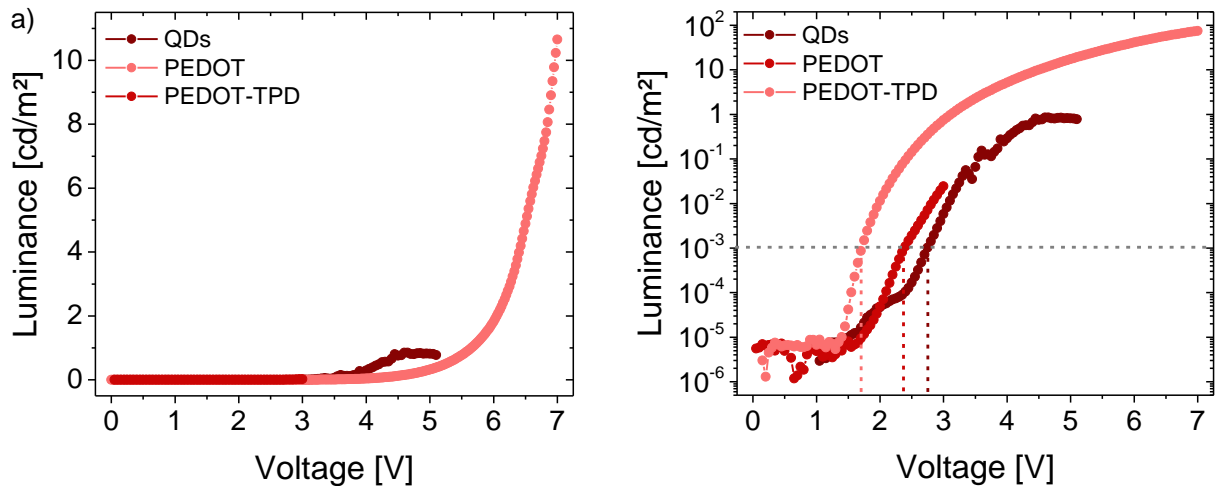
Die Elektronen werden durch die poly-TPD-Schicht an der Grenzfläche zu den QDs geblockt. Dies führt ebenfalls zu einer Stromreduzierung über den gesamten Spannungsbereich. Zwischen den Bauelementen A und B ist der Stromanstieg nur minimal verschoben. Für das Bauelement C ist jedoch ein größerer Unterschied erkennbar. Dies kann an dem höheren Widerstand des poly-TPDs liegen, da es eine geringere Leitfähigkeit als PEDOT:PSS aufweist.

In Abbildung 27 b) sind die IU-Kennlinien der QD-LEDs doppellogarithmisch aufgetragen, um Hinweise auf den vorliegenden Transportmechanismus zu erhalten. In nanokristallinen Bauelementen erfolgt der Ladungsträgertransport unter anderem über raumladungsbegrenzten Stromtransport (*engl.* space-charged limited current, SCLC).<sup>212,253</sup> Bei dem idealen SCLC ohne Störstellen verhält sich der Strom proportional zu  $U^2$  nach dem Mott-Gurney-Gesetz.<sup>254,255</sup> Der Strom für exponentiell verteilte tiefe Störstellen verhält sich proportional zu  $U^x$ , wobei  $x$  das Verhältnis aus der durchschnittlichen Energie der Defektzustände  $kT_T$  und der thermischen Energie  $kT$  ( $k$ : Boltzmannkonstante und  $T$ : Temperatur in Kelvin) und  $> 1$  ist.<sup>256</sup> Diese Modell gilt hier jedoch nur eingeschränkt, da der Strom nicht nur durch die QDs fließt, sondern auch durch die Hilfsschichten. Die hier gezeigten Kennlinien setzen sich aus einer Überlagerung der Transportprozesse in jeder einzelnen Schicht der Bauelemente zusammen.

Es wird deutlich, dass gerade im Spannungsbereich unter 0,5 V die Ströme durch jede zusätzliche Schicht reduziert werden. Außerdem verändern sich die Steigungen der Kennlinien durch die zusätzlichen Hilfsschichten. Für das Bauelement C lässt sich die

Kennlinie in drei verschiedene Bereiche unterteilen, die durch unterschiedliche Steigungen gekennzeichnet sind. In dem ersten Bereich zwischen 0,05 und 0,8 V liegt eine Steigung von ca.  $I \propto U$  vor. In diesem Bereich liegt ein ohmsches Verhalten vor. Zwischen 0,8 und 1,6 V erhöht sich die Steigung auf ca.  $I \propto U^2$ . Dies weist auf eine raumladungsbegrenzte Leitfähigkeit für eine Ladungsträgerart (Elektronen oder Löcher) hin.<sup>29,47,257</sup> Da in jeder verwendeten Schicht SCLC auftreten kann, ist zu vermuten, dass die gezeigte Kennlinie eine Überlagerung der Transporteigenschaften aller im Bauelement vorliegenden Schichten aufweist. Der Anstieg der Kennlinie mit einer Steigung von mehr als  $I \propto U^3$  ab 1,6 V deutet auf die Injektion der Minoritätsladungsträger hin. Ab diesen Spannungen wird somit eine Emission der QD-LED erwartet, da nun Elektronen und Löcher injiziert werden.

Die Leuchtdichte  $L_v$  der jeweiligen QD-LEDs ist in Abbildung 28 a) linear als Funktion der Spannung aufgetragen. Die Leuchtdichte wurde wie in Anhang A2.10 beschrieben berechnet. Aus der linearen Auftragung der Leuchtdichte über der Spannung lässt sich erkennen, dass die Bauelemente A und B eine deutlich geringere Emission aufweisen als das Bauelement C (mit PEDOT:PSS und poly-TPD). Die Leuchtdichtekurve des Bauelements A ist hier nicht sichtbar, da dies deckungsgleich hinter den Kennlinien der Bauelemente B und C liegt.



**Abbildung 28:** Leuchtdichte der QD-LEDs (A) als Funktion der Spannung ohne Hilfsschichten sowie mit PEDOT:PSS (B), PEDOT:PSS und poly-TPD (C) in a) linearer und b) logarithmischer Darstellung.

In Abbildung 28 b) ist die Leuchtdichte logarithmisch über der Spannung aufgetragen, wodurch der Verlauf der Leuchtdichten auch für die Bauelemente mit geringerer Inten-

## 5. Hilfsschichten in QD-LEDs

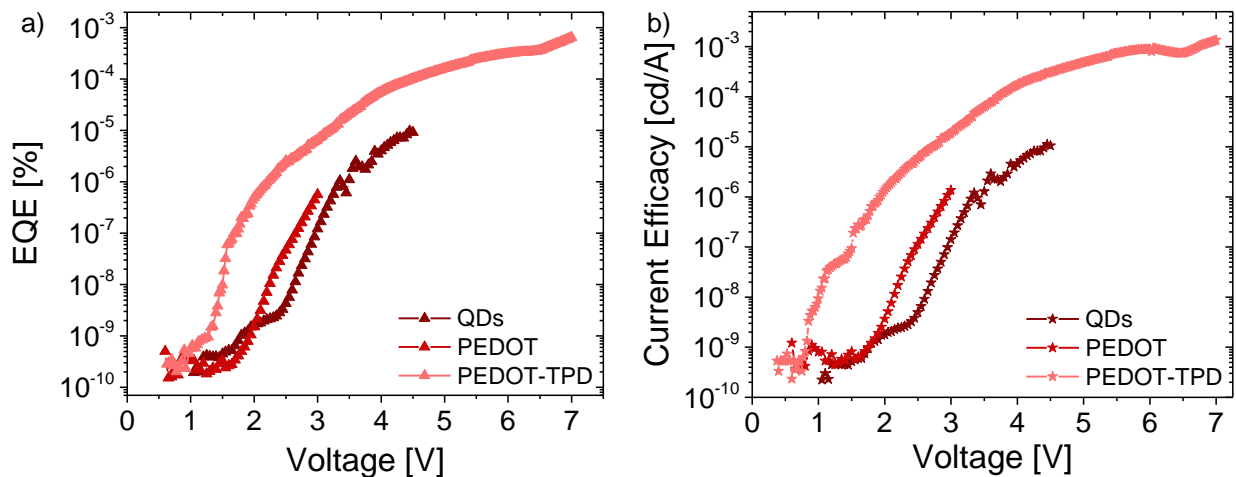
---

sität deutlich wird. Die Spannung, bei der die QD-LEDs Licht mit  $1 \times 10^{-3} \text{ cd/m}^2$  zu emittieren beginnen, liegt für das Bauelement A bei ca. 2,4 V. Durch die weiteren implementierten Hilfsschichten verschiebt sich diese Spannung zu geringeren Werten. Das Bauelement B beginnt bei 2,1 V zu leuchten und Bauelement C bereits bei 1,6 V. Die Spannung von Bauelement C, bei der eine erste Lichtemission beginnt, stimmt mit dem Spannungswert, bei dem sich die Steigung der IU-Kennlinie ändert, überein. Somit werden ab dieser Spannung beide Ladungsträgerarten in die QDs injiziert. Aus diesen Messungen kann geschlossen werden, dass die Injektion der Löcher durch die eingebrachten organischen Hilfsschichten unterstützt wird, da die Emission mit den Lochhilfsschichten gesteigert wird.

Bauelement A erreicht lediglich  $0,85 \text{ cd/m}^2$ . Das Bauelement B erreicht bei geringen Spannungen höhere Leuchtdichten, jedoch werden nur maximal  $0,02 \text{ cd/m}^2$  erreicht. Die genaue Ursache dafür konnte nicht geklärt werden. Durch das poly-TPD wird eine deutliche Steigerung auf eine maximale Leuchtdichte von  $10 \text{ cd/m}^2$  erzielt.

In Abbildung 29 a) ist die EQE und in b) die Stromeffizienz jeweils logarithmisch über der Spannung aufgetragen. Die EQE wurde wie in Anhang A2.11 beschrieben berechnet. Das Bauelement C weist mit ca. 0,001 % die höchste EQE der drei verschiedenen Bauelementtypen auf. Auch die Stromeffizienz dieses Bauelements (C) liegt mit  $0,001 \text{ cd/A}$  ca. zwei Größenordnungen über derjenigen der anderen Bauelemente. Eine weitere lichttechnische Größe für die Charakterisierung von (QD-)LEDs ist die Energieeffizienz. Da sich die Energieeffizienz aus der Lichtstärke und den IU-Kennlinien berechnet, weist das Bauelement C im Vergleich zu den Bauelementen A und B eine um fast vier Größenordnungen höhere Energieeffizienz auf. Dies ist auf die höhere Leuchtdichte bei geringeren Strömen zurückzuführen. Die unterschiedlichen Bauelemente erreichen jeweils eine maximale Energieeffizienz von  $7 \times 10^{-6} \text{ lm/W}$  (A),  $8 \times 10^{-7} \text{ lm/W}$  (B) und  $0,001 \text{ lm/W}$  (C). Die QD-LED mit PEDOT:PSS und poly-TPD ist heller und effizienter als die anderen QD-LEDs. Dies liegt zum einen an dem reduzierten Stromfluss, zum anderen auch an der gleichzeitig erhöhten Leuchtdichte.





**Abbildung 29:** a) Externe Quanteneffizienz und b) Stromeffizienz als Funktion der Spannung für QD-LEDs ohne Hilfsschicht (A) sowie mit nur PEDOT:PSS (B) und PEDOT:PSS und poly-TPD (C) als Hilfsschichten in logarithmischer Darstellung.

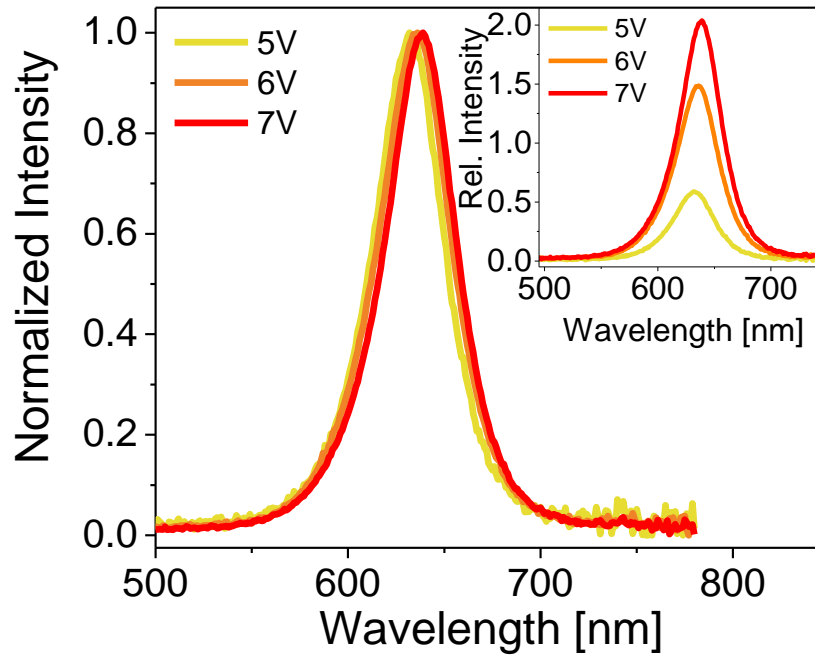
Durch die oben vorgestellten Messungen kann gezeigt werden, dass die Implementierung der Lochhilfsschichten einen positiven Einfluss auf das Bauelementverhalten hat. Dies kann an der verbesserten Ladungsträgerinjektion der Minoritäten (Löcher) liegen, wodurch die reduzierte Spannung beim Auftreten der ersten Emission erklärt werden kann. Zusätzlich kann das Blocken der Elektronen an der Grenzfläche zwischen den QDs und dem poly-TPD zu der Stromreduzierung und der Effizienzsteigerung geführt haben.

Bis jetzt wurde nur der Einfluss der Hilfsschichten auf das elektrische Verhalten der QD-LEDs untersucht. Aus der Literatur ist bekannt, dass durch die zusätzliche organische Lochleiterschicht (poly-TPD) auch ein Einfluss auf die Emissionsfarbe auftreten kann. Es können neben der QD-Emission zwei lokale Emissionsmaxima bei  $425\text{ nm}^{45,230,258,259}$  und  $495\text{ nm}^{45,230}$  auftreten. Dies kann ein Hinweis auf eine nicht effiziente Injektion der Ladungsträger (Löcher) in die QDs sein. Die Löcher rekombinieren strahlend mit den Elektronen, welche an der Grenzfläche zwischen dem poly-TPD und den QDs akkumulieren. Somit werden die Löcher nicht in die QDs injiziert, sondern rekombinieren schon vorher strahlend im poly-TPD.

Um zu überprüfen, ob das poly-TPD die Emissionseigenschaften der QD-LED beeinflusst, werden Elektrolumineszenz-(EL-) Messungen an den Bauelementen B (ohne poly-TPD) und C (mit poly-TPD) mit einem Radiospektrometer 2000A der Firma *Konica*

*Minolta* durchgeführt. Die Empfindlichkeit des Radiospektrometers beträgt bei dem gewählten Messwinkel von  $1^\circ$   $0,0005 \text{ cd/m}^2$ .

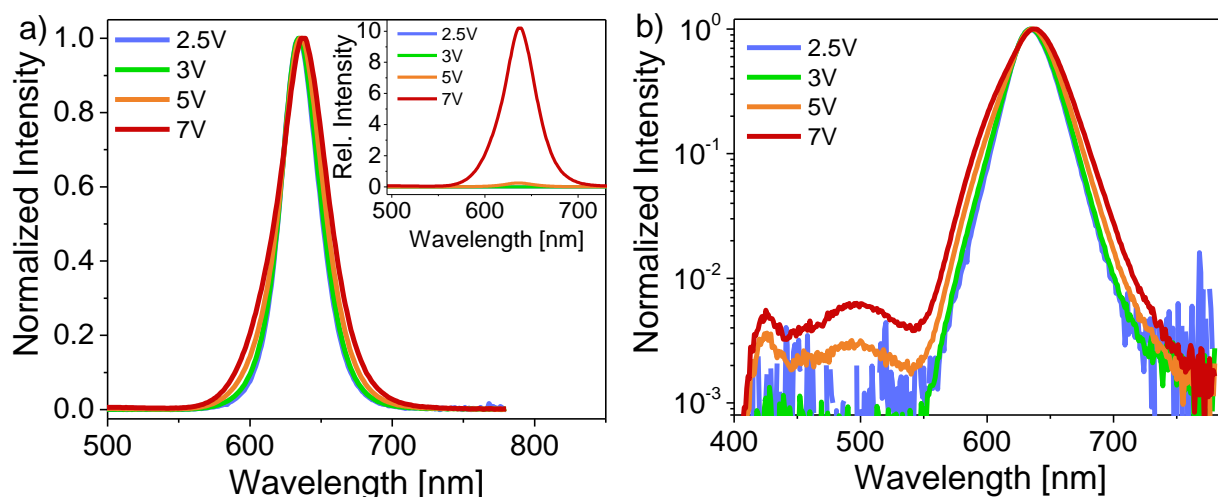
Die normierten EL-Spektren des Bauelements B sind in Abbildung 30 in Abhängigkeit der Spannung dargestellt. Es wird deutlich, dass eine erste detektierbare Emission bei 5 V auftritt. Mit steigender Spannung nimmt die Intensität weiter zu. Die Spektren weisen eine für QDs typische schmale FWHM von ca. 43 nm auf.<sup>29,34</sup> Mit zunehmender Spannung tritt eine geringe Rotverschiebung der Spektren um 7 nm auf, von 632 nm bei 5 V auf 639 nm bei 7 V, wobei sich die FWHM nicht verändert. Dieses Verhalten ist aus der Literatur gut bekannt und wird auf verschiedene Effekte zurückgeführt. Der Stark-Effekt, welcher vorliegt, wenn hohe elektrische Felder und Stromdichten herrschen, kann eine mögliche Ursache darstellen.<sup>28,57,58</sup> Ein Energietransfer von kleineren zu größeren QDs kann ebenfalls eine Rotverschiebung hervorrufen.<sup>260</sup> In dem Inset sind Spektren bei 5, 6 und 7 V in relativen Intensitäten zu sehen, aus denen hervorgeht, dass die Emission mit steigender Spannung zunimmt. Es fällt auf, dass die EL auch bei höheren Spannungen ( $> 5 \text{ V}$ ) weiter zunimmt, obwohl aus den elektrischen Messungen hervorgeht, dass dieses Bauelement bereits bei 5 V eine Degradation aufweist. Grund dafür könnte sein, dass die Messungen unterschiedlich schnell durchgeführt werden. Die IU-Messungen, bei denen simultan die Intensität aufgenommen wird, werden deutlich schneller durchgeführt als die EL-Messungen. Bei den IU-Messungen wird alle 1500 ms ein Messpunkt detektiert, wohingegen jedes EL-Signal 241 s integriert wird.



**Abbildung 30:** Normierte EL-Spektren für verschiedene Spannungen einer QD-LED mit PEDOT:PSS für 5 bis 7 V. Inset: EL-Spektren mit relativen Intensitäten (5 bis 7 V).

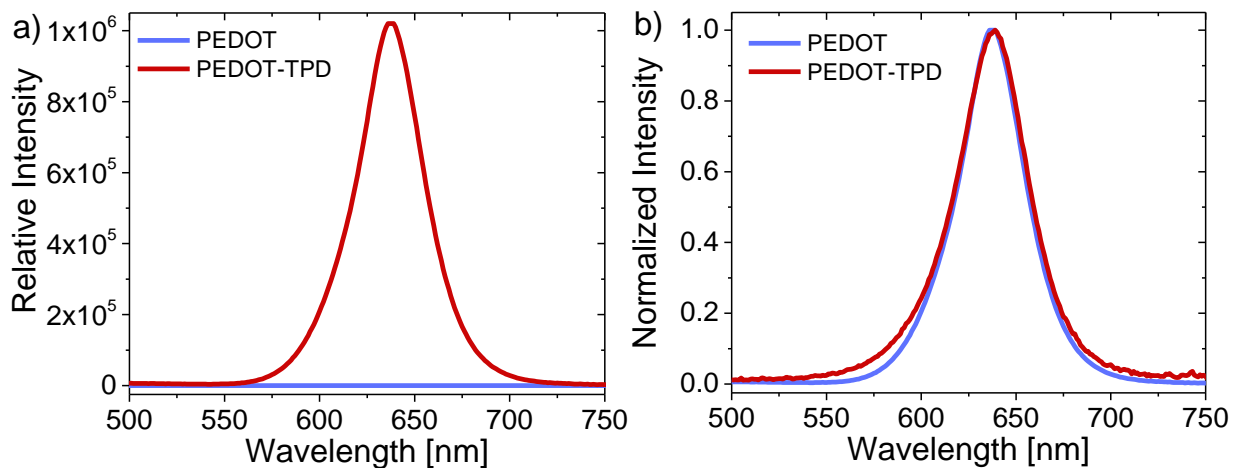
Zum Vergleich werden EL-Spektren für das Bauelement C in Abbildung 31 a) gezeigt. Eine erste messbare Emission tritt bereits bei 2,5 V auf und steigt mit zunehmender Spannung an. Auch bei diesem Bauelement tritt mit zunehmender Spannung eine Rotverschiebung auf. Bei 2,5 V ist das Spektrum bei 634 nm lokalisiert. Wird die Spannung auf 7 V erhöht, verschiebt sich das Emissionsmaximum um 5 nm in den roten Wellenlängenbereich hin zu 639 nm. Diese Spektren weisen eine etwas geringere Rotverschiebung auf als die des Bauelements B. Dies kann an dem geringeren Stromfluss durch das Bauelement liegen, wodurch z.B. die Erwärmung in diesem Bauelement geringer ist. Das Spektrum bei 2,5 V weist eine FWHM von 31 nm auf. Mit zunehmender Spannung verbreitert sich die FWHM bis auf 41 nm. Der genaue Grund für dieses Verhalten konnte nicht geklärt werden.

In Abbildung 31 b) sind die Spektren aus a) logarithmisch aufgetragen, um eine mögliche Emission des poly-TPDs im blauen Emissionsbereich sichtbar zu machen. Bei höheren Spannungen ( $\geq 5$  V) treten zwei zusätzliche lokale Maxima bei 425 nm und 495 nm auf. Diese Emission wird dem poly-TPD zugeschrieben.<sup>45,230,261</sup> Dies weist auf eine nicht perfekte Injektion der Ladungsträger in die QDs hin, da auch ein Teil der Ladungsträger im poly-TPD strahlend rekombiniert.



**Abbildung 31:** a) Normierte EL-Spektren bei verschiedenen Spannungen für eine QD-LED mit PEDOT:PSS und poly-TPD als Lochhilfsschichten. Inset: EL-Spektren mit absoluten Intensitäten. b) Logarithmische Darstellung der EL-Spektren aus a).

Werden die Spektren mit und ohne Lochtransportschicht direkt miteinander verglichen (s. Abbildung 32 a)), ist auch hier zu erkennen, dass die Intensität des optimierten Bauelements C um mehrere Größenordnungen über der des Bauelements B liegt. In Abbildung 32 b) sind die jeweiligen EL-Spektren bei 7 V normiert über der Wellenlänge aufgetragen. Es ist keine Rotverschiebung der beiden Spektren zueinander zu erkennen. Die Maxima der Spektren sind jeweils bei 638 nm (B) bzw. 639 nm (C) lokalisiert und weisen beide eine FWHM von ca. 41 nm auf. Aus den Messungen kann geschlossen werden, dass die Injektionsschichten einen deutlichen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften haben, da die Effizienz der QD-LEDs mit Hilfsschichten um mehrere Größenordnungen verbessert werden konnte. Auch konnte die maximale Helligkeit der QD-LEDs durch die zusätzlichen organischen Schichten gesteigert werden, ohne dass die optischen Eigenschaften (Wellenlänge der Emission und FWHM der Spektren) der QDs beeinflusst werden.



**Abbildung 32:** EL-Spektren einer QD-LED mit PEDOT:PSS (blaue Linie) und einer Kombination aus PEDOT:PSS und poly-TPD (rote Kennlinie) als Lochhilfsschichten bei einer angelegten Spannung von 7 V in a) relativen und b) normierten Intensitäten.

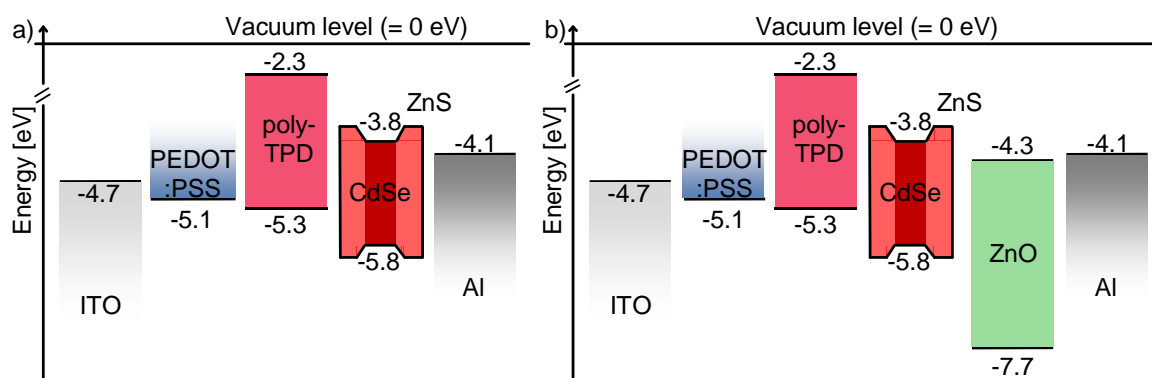
Insgesamt hat das Einführen der Hilfsschichten also einen positiven Einfluss auf das Bauelementverhalten. Die Leuchtdichte und die Effizienz konnten um mehrere Größenordnungen gesteigert werden. Die erzielten Maximalwerte für die Effizienz der QD-LEDs liegen jedoch bis zu vier Größenordnungen unter den aus der Literatur bekannten Werten für QD-LEDs. In der Literatur werden – abhängig von der Materialzusammensetzung der QDs, der Emissionsfarbe und dem Bauelementdesign – Werte zwischen 0,8 % und 20,5 % (Rekordwert) erzielt.<sup>43,49,61,79,82,230</sup> Die effizienten Bauelemente aus der Literatur weisen jedoch alle eine weitere Hilfsschicht auf der Seite der Kathode auf, was zu einer ausgeglicheneren Ladungsträgerbalance führt. Somit kann die im Vergleich zur Literatur geringere Effizienz auf eine unausgeglichene Ladungsträgerbalance im Bauelement hinweisen, da in den hier gezeigten Bauelementen die Hilfsschichten ausschließlich die Injektion der Löcher unterstützen und die Elektronen blocken. Bei diesem Design liegt jedoch kein Elektroneninjektor oder Lochblocker vor. Außerdem gibt es Untersuchungen, die gezeigt haben, dass eine Pufferschicht zwischen der aktiven QD-Schicht und der Metallelektrode die Emission steigern kann, da das Quenchen der QDs reduziert wird.<sup>29,48,262</sup>

# 5.2 Elektroneninjektionsschichten

Wie zuvor in Kapitel 3 erwähnt wurde, sind nicht nur auf der Anodenseite Hilfsschichten für effiziente Bauelemente notwendig. In der Literatur hat es sich bereits bewährt, auch auf der Kathodenseite eine Hilfsschicht zu implementieren. Die ersten QD-LEDs mit Hilfsschichten auf beiden Elektrodenseiten wurden 2002 von Coe et al. realisiert.<sup>60</sup> Neben den Lochhilfsschichten wurde auf der Seite der Kathode  $\text{Alq}_3$  zur Unterstützung der Elektroneninjektion eingeführt. Durch seine Materialeigenschaft führt es jedoch auch zu einer Empfindlichkeit der Bauelemente gegenüber Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff. Bereits 2008 wurde von Stouwdam et al. zum ersten Mal  $\text{ZnO}$ , welches nicht sensibel auf Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff reagiert, als anorganische Elektronenhilfsschicht in QD-basierte LEDs implementiert.<sup>48</sup> So konnten  $0,3 \text{ cd/A}$  für rote und  $0,65 \text{ cd/A}$  für grüne QD-LEDs erzielt werden. Darauf folgten weitere Bauelemente mit optimierten  $\text{ZnO}$ -Schichten, was zu einer deutlichen Effizienz- und Helligkeitssteigerung führte. 2015 wurde mit einer EQE von 20,5 % die höchste Effizienz für QD-LEDs erreicht.<sup>61</sup> Die Rekorde in der Leuchtdichte liegen für rote QD-LEDs bei  $> 20\,000 \text{ cd/m}^2$  und für grüne bei  $> 218\,000 \text{ cd/m}^2$ .<sup>64</sup> Alle effizienten und hellen QD-LEDs weisen eine  $\text{ZnO}$ -Schicht auf der Kathodenseite auf. Die genaue Funktionsweise dieser Schicht wird jedoch bis heute kontrovers diskutiert.

## 5.2.1 QD-LEDs mit einer ZnO-Hilfsschicht

In diesem Abschnitt wird der Einfluss verschiedener ZnO-NK auf das Bauelementverhalten untersucht. Für die hier gezeigten Bauelemente wurden CdSe/ZnS-QDs verwendet, die von Dr. E. Mutlugün von der Abdullah Gül University synthetisiert wurden. Die Schichtdicke im Bauelement beträgt ca. 20 nm. Für die Elektronenhilfsschicht wurden die verschiedenen ZnO-Dispersionen auf die QDs per Schleuderbeschichtung aufgebracht. Die resultierenden Schichtdicken betragen für alle ZnO-Schichten ca. 30 nm. Die Schichtdicken für das PEDOT:PSS betragen 53 nm und für das poly-TPD 40 nm. Die ITO-Elektrode ist 150 nm dick und die aufgedampfte Al-Elektrode ca. 200 nm. Die Prozessierung der Bauelemente sowie die Vor- bzw. Nachbehandlung der QD-Dispersion und der ZnO-NKs können dem Anhang A1.4 bzw. A1.6 entnommen werden. In Abbildung 33 a) ist schematisch das Bänderdiagramm für eine QD-LED ohne und in b) mit einer ZnO-Hilfsschicht abgebildet. Für das ZnO wurden die Herstellerangaben von der *Avantam* AG herangezogen unter der Annahme, dass die Bandlückenenergie wie für das Volumenmaterial 3,37 eV beträgt.<sup>190-192,342</sup>

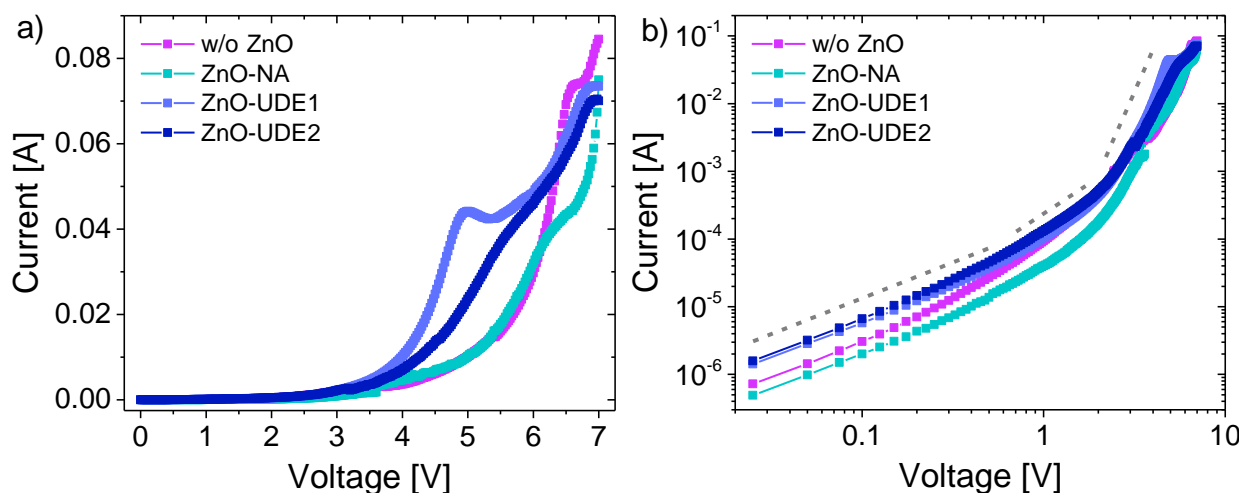


**Abbildung 33:** Schematisches Bänderdiagramm für eine QD-LED a) ohne und b) mit ZnO. Die angegebenen Werte für QDs gelten für den Kern (CdSe) und nicht für die Hülle (ZnS).

Werden die zuvor untersuchten ZnO-NK als Elektronenhilfsschicht in QD-LEDs implementiert, so wird eine Veränderung in den IU-Kennlinien erwartet. Die ZnO-Schicht stellt einen zusätzlichen Widerstand da und es entsteht eine weitere Grenzfläche. Beides lässt eine Stromreduktion bei gleichen Spannungen erwarten. Dieser Effekt kann durch die verbesserte Elektroneninjektion überlagert werden, welche einen Stromanstieg verursachen würde. In Abbildung 34 a) sind exemplarisch IU-Kennlinien für QD-LEDs mit verschiedenen ZnO-NK (NA, UDE1 und UDE2) und zum Vergleich ohne

## 5. Hilfsschichten in QD-LEDs

ZnO-NK (w/o ZnO) gezeigt. Es wurde zuerst dreimal bis 3 V gemessen, bevor die gezeigten Kennlinien aufgenommen wurden. Bei dem Vergleich zwischen den IU-Kennlinien der QD-LEDs ohne ZnO und mit ZnO-NA ist kein eindeutiger Einfluss auf das Verhalten zu erkennen. Durch die Verwendung des ZnO UDE1 und 2 steigt der Strom bereits bei geringeren Spannungen an. Die durch die QD-LEDs fließenden Ströme liegen jedoch alle in derselben Größenordnung.



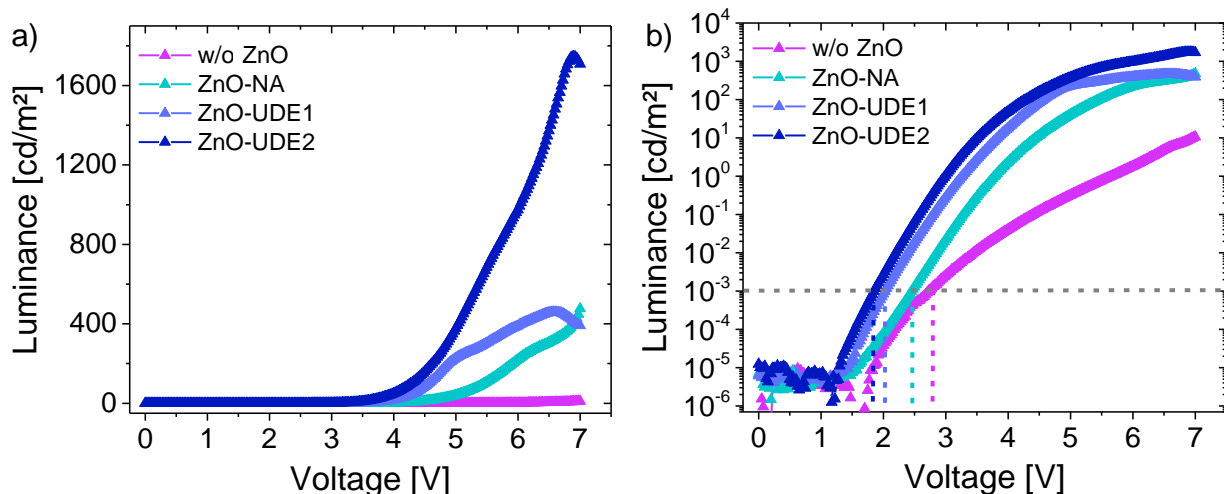
**Abbildung 34:** Exemplarische IU-Kennlinien für QD-LEDs mit verschiedenen ZnO-Hilfsschichten bzw. ohne ZnO-Hilfsschicht in a) linearer und b) logarithmischer Darstellung.

Um die Ströme gerade im Bereich geringer Spannungen besser vergleichen zu können, sind in Abbildung 34 b) die IU-Kennlinien in einer doppellogarithmischen Auftragung gezeigt. Im Bereich zwischen 0 und 0,5 V fällt auf, dass die Ströme der QD-LEDs mit ZnO-UDE1 und 2 höher sind als bei den anderen QD-LEDs. Jedoch liegen auch hier alle Ströme in derselben Größenordnung. Außerdem werden durch diese Auftraggungen drei Bereiche mit verschiedenen Steigungen deutlich. Dies ist ein Hinweis auf die verschiedenen Transportmechanismen in den QD-LEDs. In dem Bereich zwischen 0 und 0,5 V ist das Verhalten ohmsch ( $I \propto U$ ). Im zweiten Bereich (0,6 V bis 2 V) nimmt die Steigung der Kennlinien zu (ca.  $I \propto U^2$ ), was laut Literatur auf einen raumladungsbegrenzten Transport für eine Ladungsträgerart hinweist.<sup>29,47,257</sup> Im dritten Abschnitt zwischen 2 V und 7 V steigt der Stromfluss noch mal deutlich mit steigender Spannung an. In diesem Abschnitt wird die Injektion der Minoritäten und somit eine erste Lumineszenz erwartet. Es wird vermutet, dass die Spannung in diesem Bereich ausreichend hoch ist, dass die Elektronen die energetische Blockade überwinden können, die durch das poly-TPD zustande kommt.



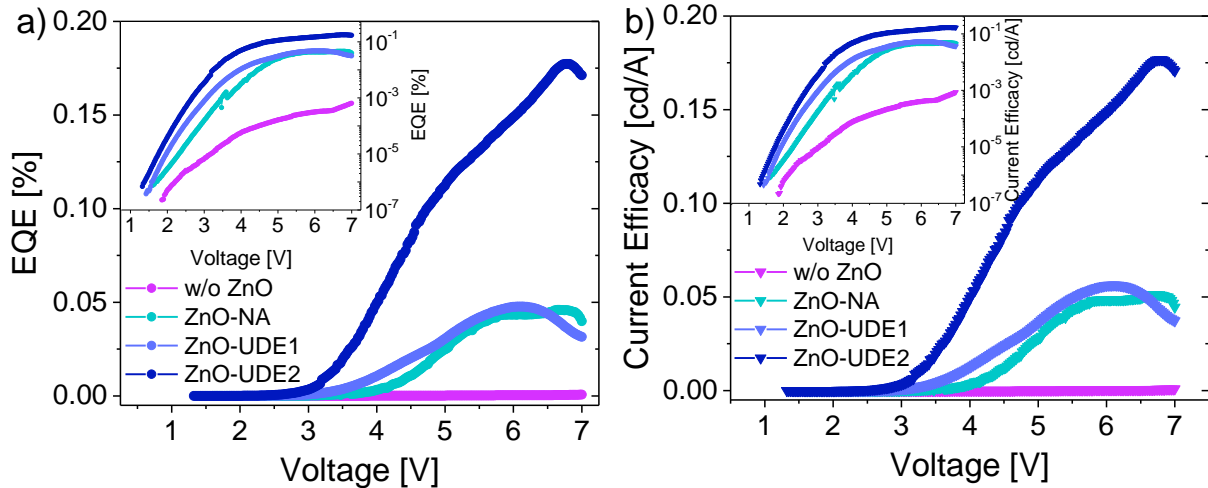
Eine Änderung der Steigung zwischen den Kennlinien der QD-LEDs mit und ohne ZnO gäbe einen Hinweis auf einen veränderten Transport. Dies ist hier nicht zu erkennen. Auch die erwartete Stromreduzierung durch einen zusätzlichen Widerstand tritt hier nicht auf. Die geringe Stromsteigerung könnte ein Hinweis auf eine verbesserte Elektroneninjektion sein. Alleine anhand der gezeigten IU-Kennlinien kann keine Aussage über den Einfluss der ZnO-NK getroffen werden.

In Abbildung 35 a) ist die Leuchtdichte für QD-LEDs mit verschiedenen ZnO-Hilfsschichten als Funktion der Spannung dargestellt. Bei Betrachtung dieser Kennlinien fällt im Vergleich zu den IU-Kennlinien ein deutlicher Einfluss der ZnO-NK auf. Durch die Elektronenhilfsschicht wird die Leuchtdichte von ca.  $10 \text{ cd/m}^2$  für eine QD-LED ohne ZnO auf bis zu  $490 \text{ cd/m}^2$  für eine QD-LED mit einer ZnO-NA-Hilfsschicht erhöht. Mit dem ZnO-UDE2 werden die QD-LEDs noch einmal heller und erreichen bis zu  $1800 \text{ cd/m}^2$ . Aus der logarithmischen Auftragung der Leuchtdichte als Funktion der Spannung in Abbildung 35 b) wird deutlich, dass die Spannung, bei der  $1 \times 10^{-3} \text{ cd/m}^2$  erreicht werden, durch die Hilfsschichten zu kleineren Spannungen hin verschoben wird. Durch den zusätzlichen Widerstand der ZnO-Schicht würde eine Erhöhung der Spannung, bei der eine erste Emission gemessen wird, erwartet, da an der Schicht ein zusätzlicher Spannungsabfall auftreten sollte. QD-LEDs ohne eine Elektronenhilfsschicht weisen typischerweise Spannungen, bei denen eine erste Emission auftritt, von ca. 2,8 V auf. Durch die Verwendung von ZnO-NA als Hilfsschicht wird die Spannung, bei der eine erste Emission auftritt, auf ca. 2,5 V und durch die ZnO-UDE2-Schicht sogar auf bis zu 1,9 V reduziert. Die QD-LEDs mit dem ZnO-UDE1 und 2 weisen bei höheren Spannungen (UDE1: 6,5 V, UDE2: 6,9 V) eine Abnahme der Leuchtdichte auf. Die QD-LED ohne ZnO und die mit dem ZnO-NA hingegen zeigen dieses Verhalten nicht. Aus diesen Daten kann geschlossen werden, dass die ZnO-NK-Schichten einen Einfluss auf die Minoritäten in den QD-LEDs haben, da bei den QD-LEDs sowohl bei geringeren Spannungen eine erste Emission auftritt als auch über den gesamten Spannungsreich die Leuchtdichte auf bis zu  $1800 \text{ cd/m}^2$  gesteigert werden konnte.



**Abbildung 35:** Leuchtdichte für QD-LEDs mit verschiedenen ZnO-Hilfsschichten bzw. ohne ZnO-Hilfsschicht in a) linearer und b) logarithmischer Darstellung als Funktion der Spannung. Die Schnittpunkte der grau gepunktete Linie und den jeweils pink (w/o ZnO), grün (ZnO-NA) und blau (hell: ZnO-UDE1; dunkel: ZnO-UDE2) gepunkteten Linie markieren die Spannungen, bei denen  $1 \times 10^{-3}$   $\text{cd/m}^2$  erreicht werden.

Genau wie bei der EQE wird auch bei der Stromeffizienz, welche in Abbildung 36 a) und b) zu sehen ist, ein positiver Einfluss der ZnO-NK deutlich. Die Effizienz der Bauelemente kann durch die Hilfsschicht um bis zu zwei Größenordnungen gesteigert werden. QD-LEDs mit dem ZnO-UDE2 erreichten mit ca. 0,18 % und 0,18  $\text{cd/A}$  bei 6,1 V die höchste Effizienz. Die QD-LED mit dem ZnO-NA weist mit 0,04 % und 0,05  $\text{cd/A}$  bei 6,7 V geringere Werte auf, welche mit den Kenndaten der QD-LED mit dem UDE1 (0,05 % und 0,06  $\text{cd/A}$ ) vergleichbar sind. Bedingt durch die geringe Leuchtdichte der QD-LED beträgt die Effizienz ohne ZnO nur  $7 \times 10^{-4}$  % und  $1 \times 10^{-3}$   $\text{cd/A}$  bei 7 V. In dem Inset der Abbildung 36 sind jeweils die EQE (a) und die Stromeffizienz (b) logarithmisch aufgetragen, damit der Verlauf der Effizienz der QD-LED ohne ZnO-NK deutlich wird. Es ist zu erkennen, dass die Bauelemente mit einer Hilfsschicht eine Abnahme der Effizienz bei höheren Spannungen ( $> 6$  V) aufweisen. Bei der Leuchtdichte tritt dieses Verhalten nur für die QD-LEDs mit dem ZnO-UDE1 und -UDE2 auf. Die Abnahme der Effizienz bei höheren Spannungen bzw. Stromdichten wird in der Literatur auch „Roll-Off“ genannt. In Abbildung 36 tritt bei allen QD-LEDs mit einer ZnO-Schicht ein Roll-Off auf. Dieser kann nicht durch höhere Spannungen oder Stromdichten begründet werden, da die Ströme für alle drei Bauelementtypen vergleichbar hoch sind. Auf die Ursache des „Roll-Off“-Effekts wird im Kapitel 5.3 noch mal genauer eingegangen.

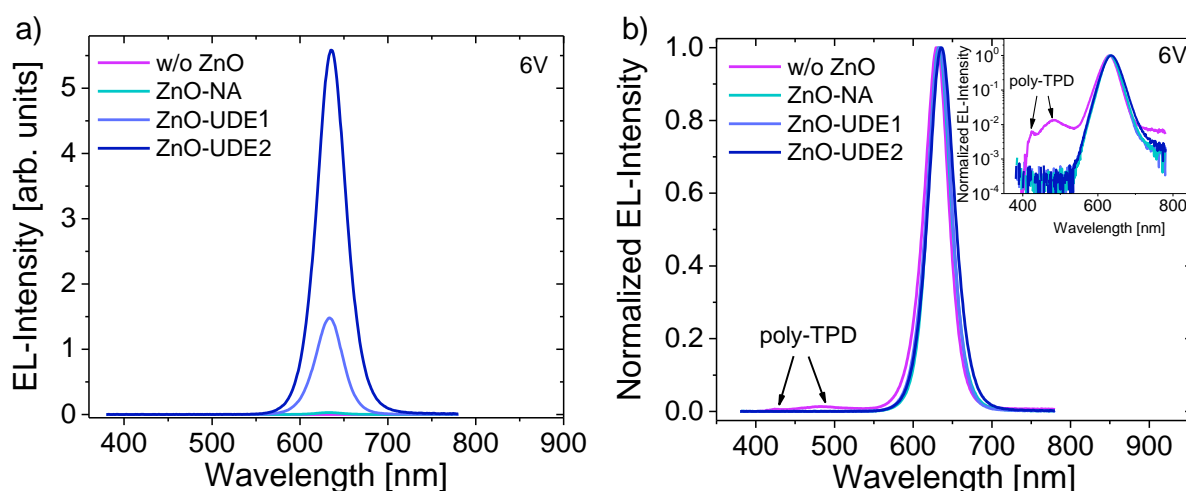


**Abbildung 36:** a) Externe Quanteneffizienz und b) Stromeffizienz als Funktion der Spannung für QD-LEDs ohne Hilfsschicht auf der Kathodenseite bzw. mit verschiedenen ZnO-Hilfsschichten.

Im Weiteren werden die QD-LEDs auf ihre EL-Eigenschaften hin untersucht, um einen möglichen Einfluss des ZnO beobachten zu können. Die Messungen wurden in einer inerten Atmosphäre ( $N_2$ ) durchgeführt. So wird sichergestellt, dass nur der Einfluss des ZnO auf die QD-LEDs untersucht wird und der Sauerstoff und die Luftfeuchtigkeit aus der Umgebung keinen Einfluss auf das Bauelementverhalten haben. In Abbildung 37 a) sind EL-Spektren der verschiedenen Bauelemente bei 6 V gezeigt. Aus diesen Messungen geht ebenfalls hervor, dass die QD-LED mit dem ZnO-UDE2 bei 6 V deutlich heller ist als die anderen QD-LEDs. Für einen besseren Vergleich der Bauelemente untereinander sind in Abbildung 37 b) die EL-Spektren bei 6 V normiert dargestellt. Es fällt auf, dass die Spektren alle um  $632 \pm 1$  nm zentriert sind. Die zusätzlichen ZnO-Schichten nehmen somit keinen Einfluss auf die Emissionswellenlänge der QD-LEDs. Die FWHM der einzelnen Spektren betragen 30 nm (ohne ZnO), 34 nm (ZnO-NA) und 36 nm (ZnO-UDE1 und 2). Die FWHM der Spektren nehmen durch das ZnO geringfügig zu. Bei der QD-LED ohne ZnO-Hilfsschicht treten bei 424 nm und 482 nm zwei weitere lokale Emissionsmaxima auf. Diese sind auf das poly-TPD zurückzuführen, wie bereits in Kapitel 5.1 erwähnt. Ist die Ladungsträgerbalance in den QDs nicht ausgeglichen, kann es zu einer strahlenden Rekombination in dem poly-TPD kommen. Dies geschieht, wenn Elektronen die QDs ohne Rekombination passieren und sich Löcher an der Grenzfläche zwischen dem poly-TPD und den QDs ansammeln. Diese Elektronen und Löcher können im poly-TPD strahlend rekombinieren. Die Emission des poly-TPD wird durch die logarithmische Auftragung der Intensität, die in dem Inset der Abbildung 37 b) zu sehen ist, deutlich. Die Emission des poly-TPDs tritt jedoch nur bei der

## 5. Hilfsschichten in QD-LEDs

QD-LED ohne ZnO-Hilfsschicht auf. Wird eine Hilfsschicht zur Unterstützung der Elektroneninjektion in das Bauelement implementiert, kann eine Emission des poly-TPDs nicht mehr detektiert werden. Dies weist auf eine ausgeglichene Ladungsträgerbalance im Bauelement bzw. in der QD-Schicht hin. Das bedeutet, dass sich durch das ZnO mehr Ladungsträger beider Sorten in der QD-Schicht befinden müssen. So kann auch die Steigerung der Leuchtdichte für diese Bauelemente erklärt werden: Die ZnO-Schicht führt zu einer erhöhten Rekombination der Ladungsträger in den QDs.



**Abbildung 37:** a) EL-Spektren und b) normierte EL-Spektren für QD-LEDs ohne bzw. mit verschiedenen ZnO-Hilfsschichten bei einer angelegten Spannung von 6 V. In dem Inset ist die Emission logarithmisch als Funktion der Wellenlänge aufgetragen. Hierbei wird sichtbar, dass eine Emission des poly-TPDs durch die Implementierung der ZnO-Hilfsschicht nicht mehr detektierbar ist.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass unabhängig davon, welches ZnO für die Hilfsschichten verwendet wird, eine deutliche Steigerung sowohl der Leuchtdichte als auch der Effizienz erzielt werden kann. Mit dem ZnO-UDE2 werden die besten Ergebnisse erzielt. Es werden vergleichbare Werte für QD-LEDs mit dem ZnO-UDE1 und dem ZnO-NA erreicht. Die genaue Ursache für die verbesserte Performance in Verbindung mit ZnO kann nach diesen Messungen nicht abschließend geklärt werden.

## 5.3 Simulation der QD-LEDs

Da die genaue Funktionsweise des ZnO aus den experimentell bestimmten Daten nicht eindeutig festgelegt werden kann, wurden zur weiteren Klärung Simulationen durch-

geführt. Für die Simulation wurde das Programm *scaps 3305* verwendet. Die genauen Parameter, die für die Simulation angenommen wurden, können dem Anhang A3 entnommen werden. Die unterschiedlichen Kennlinien können mit diesem Programm jedoch nur bis 1,24 V simuliert werden. Es wurden die Stromdichte (J) und die Intensität in Abhängigkeit der Spannung für die verschiedenen Bauelementtypen nachgebildet. Für das genaue Verständnis der Funktionsweise jeder einzelnen Schicht (PEDOT:PSS, poly-TPD, ZnO-UDE und ZnO-NA) wurden auch die Kennlinien für die Bauelemente ohne ZnO-Hilfsschicht simuliert. In Abbildung 38 sind JU-Kennlinien für Bauelemente mit unterschiedlichen Hilfsschicht-Konfigurationen a) linear und b) logarithmisch dargestellt. Dabei muss beachtet werden, dass der aufgetragene Spannungsbereich nicht den realen Spannungen im Bauelement entspricht. Im Fall der Simulationen werden keine Grenzflächeneffekte berücksichtigt. Diese können im Bauelement zu einem Spannungsabfall führen. Die gemessenen Kennlinien sind somit im Vergleich zu den simulierten zu höheren Spannungen verschoben.

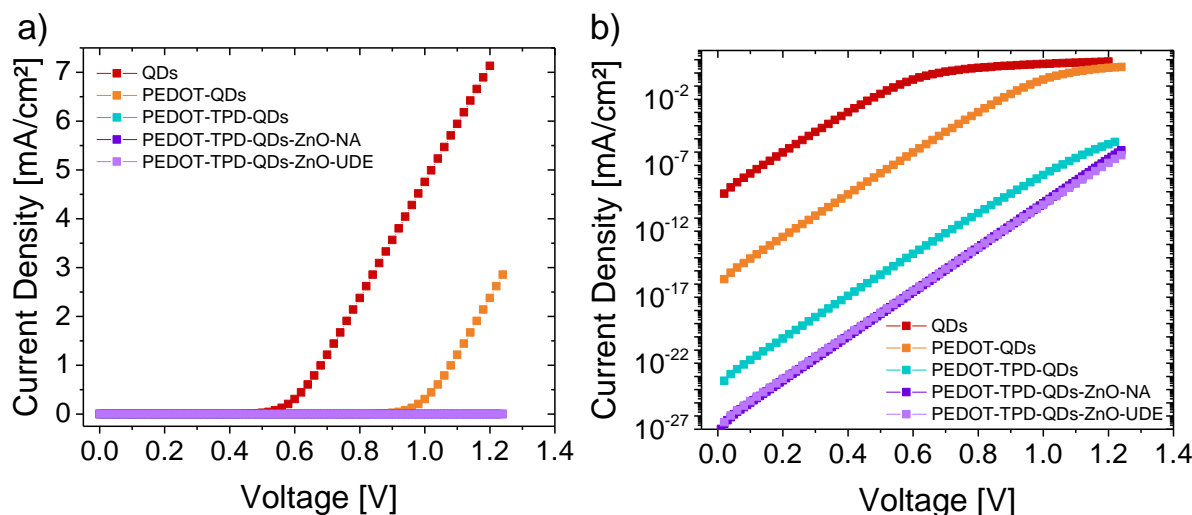
Mit einem maximalen Wert von ca. 7,1 mA/cm<sup>2</sup> wird die höchste Stromdichte von einem Bauelement erreicht, das nur aus zwischen einer ITO- und einer Al-Elektrode eingebetteten QDs besteht. Die Spannung, ab der die Stromdichte anzusteigen beginnt, liegt bei ca. 0,6 V. Dies entspricht dem energetischen Unterschied von 0,6 eV zwischen den Austrittsarbeiten der beiden Elektroden ( $\Phi_{\text{ITO}}$ : 4,7 eV;  $\Phi_{\text{Al}}$ : 4,1 eV).

Im nächsten Schritt wird PEDOT:PSS zwischen den QDs und der ITO-Elektrode eingeführt. Da PEDOT:PSS mit 10-1400  $\Omega\text{cm}$  ein sehr leitfähiges Material<sup>263,264</sup> ist, wird es bei der Simulation nicht als zusätzliche Schicht eingeführt. Stattdessen wird die Austrittsarbeit der ITO-Elektrode auf 5,1 eV angehoben. Dadurch wird die JU-Kennlinie hin zu höheren Spannungen verschoben. Die Stromdichte beginnt nun ab ca. 1 V anzusteigen. Dieser Wert entspricht ebenfalls dem Unterschied der Austrittsarbeiten der Elektroden ( $\Phi_{\text{ITO/PEDOT}}$ : 5,1 eV,  $\Phi_{\text{Al}}$ : 4,1 eV). Die Stromdichte wird durch das PEDOT:PSS bei 0,6 V um ca. fünf Größenordnungen reduziert. Bei höheren Spannungen liegen die maximalen Stromdichten in derselben Größenordnung wie bei den Bauelementen ohne Hilfsschichten.

Wird nun das poly-TPD als Lochtransportschicht implementiert, wird die Stromdichte erneut um ca. sieben Größenordnungen reduziert (bei 0,6 V). Um diesen großen Unterschied besser darzustellen, sind in Abbildung 38 b) die JU-Kennlinien zum Vergleich

## 5. Hilfsschichten in QD-LEDs

logarithmisch dargestellt. Die Verschiebung der Stromdichte zu höheren Spannungen entspricht wieder ungefähr dem Unterschied (1,2 eV) zwischen der energetischen Lage des HOMOs des poly-TPDs (5,3 eV) und der Austrittsarbeit des Aluminiums (4,1 eV).



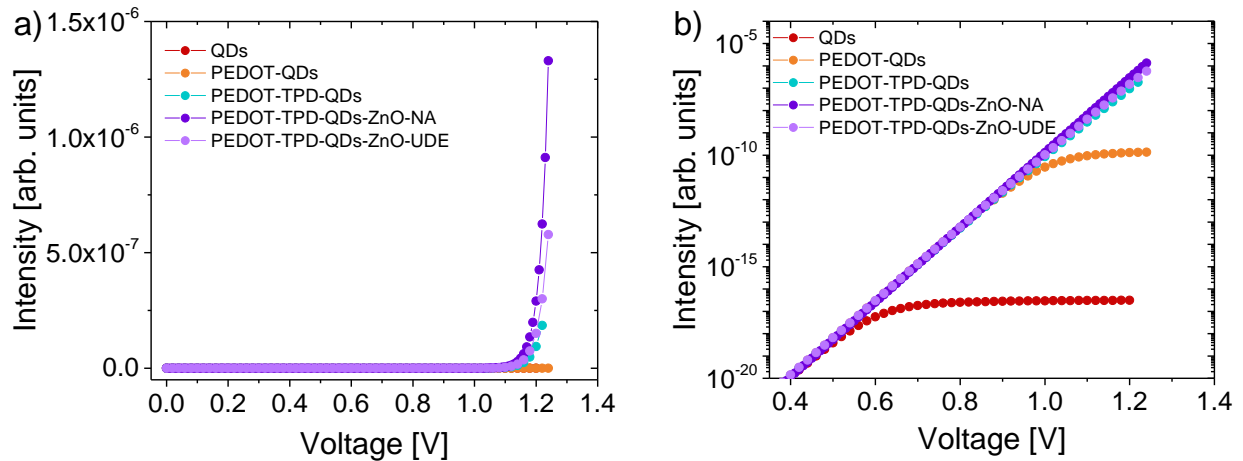
**Abbildung 38:** Simulierte JU-Kennlinien für Bauelemente mit unterschiedlich vielen Hilfsschichten a) linear und b) in logarithmischer Darstellung.

Werden nun abschließend zwei verschiedene ZnO-Schichten zwischen den QDs und der Al-Elektrode eingeführt, so wird die Stromdichte erneut reduziert, jedoch nur noch um drei Größenordnungen (bei 0,6 V). Für die Simulation wurde die Elektronenaffinität des ZnO zwischen 4,3 eV für das ZnO-NA und 3,4 eV für das ZnO-UDE variiert. Bei höheren Spannungen (1,2 V) liegt der Strom in derselben Größenordnung wie bei der QD-LED ohne ZnO. Ein Unterschied zwischen den verschiedenen ZnO ist nicht zu erkennen. Die Kennlinien weisen für beide QD-LEDs mit verschiedenen ZnO-Hilfsschichten ein vergleichbares Verhalten auf. Die in der Simulation auftretende Verschiebung der JU-Kennlinien zu höheren Spannungen kann in diesem Fall nicht mehr über den Unterschied der Elektronenaffinität bzw. der energetischen Lage des HOMOs des poly-TPDs begründet werden. Da wie oben erwähnt für die Lage der Leitungsbandkante des ZnO 4,3 eV (ZnO-NA) und 3,4 eV (ZnO-UDE) angenommen wurde, beträgt der Unterschied nur noch 1 eV im Falle des ZnO-NA. Somit müsste sich die JU-Kennlinie für die QD-LED mit ZnO-NA zu kleineren Spannungen zurück verschieben. Dies ist hier nicht der Fall. Für die QD-LED mit dem ZnO-UDE beträgt der Unterschied 2 eV. Da dieser Unterschied größer ist als der Unterschied für die QD-LED ohne ZnO (1,2 eV), wird für die JU-Kennlinie eine Verschiebung zu höheren Spannungen erwartet. Die simulierte Kennlinien für die QD-LED mit dem ZnO-UDE weist dieses Verhalten

ten wie erwartet auf. Es fällt jedoch auf, dass die Kennlinien für beide QD-LEDs mit ZnO übereinander liegen. Die Wahl unterschiedlicher ZnO-NK lässt also keinen Einfluss auf die Kennlinien erkennen.

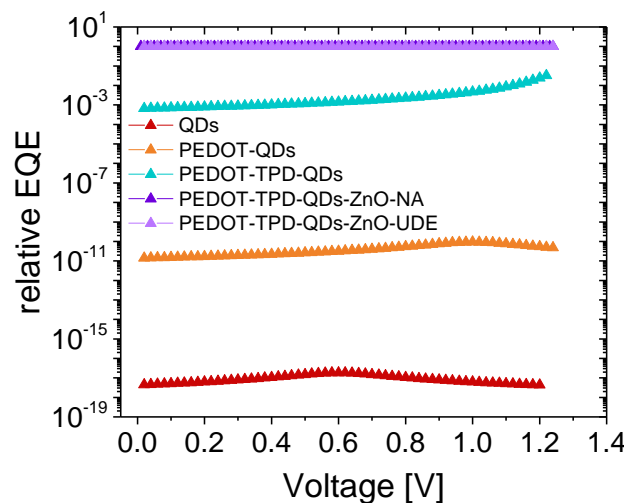
Aus den IU-Kennlinien alleine kann der Einfluss der Schichten nicht verstanden werden. Aus diesem Grund sind in Abbildung 39 a) die Intensitäten der verschiedenen QD-LEDs linear dargestellt. Um auch die Intensitäten der QD-LEDs erkennen zu können, sind in Abbildung 39 b) die Intensitäten ebenfalls logarithmisch als Funktion der Spannung aufgetragen.

Bei der Simulation der Intensitäten ist ein deutlicher Einfluss jeder einzelnen Hilfsschicht zu erkennen. Die LED, deren QDs lediglich zwischen den Elektroden eingebettet werden, weist die geringste Intensität auf. Das Einfügen der PEDOT:PSS-Schicht, welche bei der Simulation wieder als veränderte Austrittsarbeit des ITOs angenommen wurde, führt zu einer erheblichen Steigerung der Emission von bis zu sieben Größenordnungen. Dies kann nicht durch die Veränderung im Strom durch das PEDOT:PSS erklärt werden, da eine Stromreduzierung keine Intensitätssteigerung erwarten lässt. Außerdem liegen die maximalen Ströme der beiden Bauelemente in derselben Größenordnung. Durch das poly-TPD steigt die Intensität erneut in der Simulation um ca. drei Größenordnungen an. Dies kann ein Hinweis auf eine Erhöhung der Anzahl der Minoritäten sein. Durch die letzte zusätzliche Hilfsschicht aus ZnO-NA oder ZnO-UDE kann die Intensität in der Simulation ein weiteres Mal um ca. eine Größenordnung gesteigert werden. Dabei unterscheiden sich die Intensität für die QD-LED mit dem ZnO-NA und die dem ZnO-UDE nur geringfügig. Die QD-LED mit dem ZnO-NA als Hilfsschicht ist ca. um den Faktor 2 heller als die mit dem ZnO-UDE.



**Abbildung 39:** Simulierte Intensitätskennlinien für Bauelemente mit unterschiedlich vielen Hilfsschichten a) linear und b) in logarithmischer Darstellung.

Um abschließend den Einfluss der Hilfsschichten auf die Effizienz der Bauelemente zu untersuchen, wird die relative EQE in Abbildung 40 für die QD-LEDs mit verschiedenen vielen Hilfsschichten logarithmisch dargestellt. In Abbildung 40 ist ein deutlicher Unterschied zwischen der QD-LED mit und den QD-LEDs ohne ZnO zu erkennen. Die nur aus den QDs zwischen den Elektroden bestehende QD-LED (rote Kennlinie) weist die geringste EQE auf. Bei ca. 0,6 V wird die maximale EQE erreicht, bevor diese wieder abnimmt. Dieses Verhalten wird, wie schon zuvor erwähnt, Roll-Off genannt. Auffällig ist, dass die 0,6 V wieder dem Unterschied (0,6 eV) der Austrittsarbeiten der beiden Elektroden entspricht.



**Abbildung 40:** Aus den Simulationen berechnete EQE ( $I_{\text{int}}/I$ ) für Bauelemente mit unterschiedlich vielen Hilfsschichten als Funktion der Spannung in logarithmischer Darstellung.



Durch das PEDOT:PSS kann die EQE um sieben Größenordnungen gesteigert werden, da auch die Intensität um sieben Größenordnungen gesteigert werden konnte. Auch hier tritt der Roll-Off bei der Spannung auf, die benötigt wird, um die Energiedifferenz zwischen den Elektroden zu überwinden (1 V). Durch das poly-TPD kann die EQE um weitere acht Größenordnungen gesteigert werden, obwohl die Intensität nur um 3 Größenordnungen gesteigert werden konnte. Da in die Berechnung der EQE auch der Stromfluss einbezogen wird, liegt der Grund in dem reduzierten Stromfluss bei gleichzeitiger Steigerung der Intensität. Die ZnO-Hilfsschichten führen zu einer erneuten Zunahme der Effizienz um weitere zwei Größenordnungen. Es tritt jedoch kein Unterschied zwischen den QD-LEDs mit dem ZnO-NA und dem ZnO-UDE auf. Da keine Unterschiede in den IU-Kennlinien und den Intensitäten der beiden QD-LEDs mit den verschiedenen ZnO aufgetreten sind, wurde auch kein Unterschied für die Effizienz der QD-LEDs erwartet. Es fällt jedoch auf, dass die EQE dieser QD-LEDs über den gesamten Spannungsbereich konstant sind. Die EQE der QD-LED mit poly-TPD und denjenigen mit dem ZnO-NA oder dem ZnO-UDE weisen bei den hier gezeigten Spannungen beide keinen Roll-Off auf. Dies liegt an den geringen Spannungen, für die die Simulationen möglich waren. Auch bei diesen QD-LEDs würde ein Roll-Off auftreten, sobald die Spannung ausreichend hoch ist, um die energetischen Barrieren zwischen dem poly-TPD und dem ZnO abzubauen. Ab den Spannungen, bei denen der Roll-Off auftritt, können die Ladungsträger ohne Barriere in die QDs injiziert werden und führen im Bauelement einen Überschuss an Majoritäten herbei. Dieser Überschuss kann die Abnahme (Roll-Off) der EQE in QD-LEDs bei höheren Spannungen begründen, da der Strom ab dieser Spannung im Vergleich zu der Intensität überproportional zunimmt.

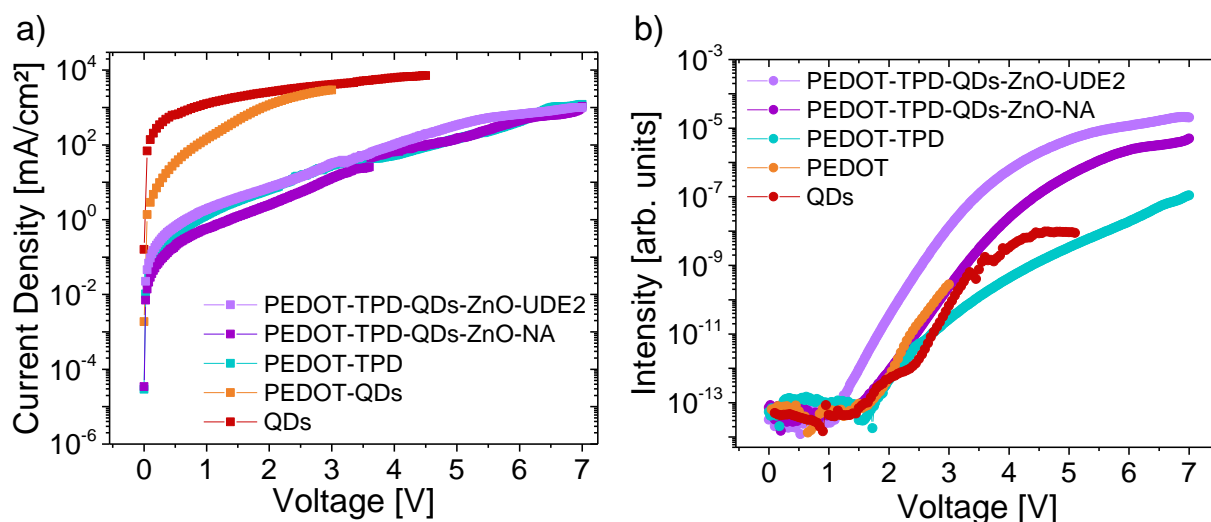
Werden die Simulationen mit den experimentellen Untersuchungen im Kapitel 5.1 verglichen, wird deutlich, dass durch das Einbringen des PEDOTS:PSS ebenfalls eine Reduzierung der Stromdichte beobachtet werden konnte. Jedoch beträgt der Unterschied weniger als eine Größenordnung. Dies geht auch aus der Abbildung 41 a) hervor. Hier ist die experimentell bestimmte Stromdichte über der Spannung in logarithmischer Darstellung zu sehen.

Durch die Einführung des poly-TPDs wird die Stromdichte genau wie in der Simulation reduziert. Bei der Simulation wurde die Stromdichte um ca. sieben Größenordnungen und im Experiment um ca. drei Größenordnungen reduziert. Dieser Unterschied

## 5. Hilfsschichten in QD-LEDs

kann dadurch zustande kommen, dass bei den Simulationen ideale Bedingungen angenommen werden. Dies ist bei den Experimenten nicht der Fall. Dort können schon kleine Unebenheiten in den Schichten zu lokalen Kurzschlüssen führen, die einen erhöhten Strom bzw. eine erhöhte Stromdichte hervorrufen.

Die zusätzlichen ZnO-Schichten führen bei den Simulationen zu einer Reduzierung der Stromdichte. Bei den experimentellen Untersuchungen konnte dieses Verhalten nicht beobachtet werden. Im Bereich kleiner Spannungen ( $< 3,5$  V) tritt zwar eine geringe Reduzierung der Stromdichten auf, jedoch steigen diese bei höheren Spannungen auf  $1070 \text{ mA/cm}^2$  (mit ZnO-NA) bzw.  $1000 \text{ mA/cm}^2$  (mit ZnO-UDE2) an und erreichen vergleichbare Stromdichten mit der QD-LED ohne ZnO ( $1200 \text{ mA/cm}^2$ ). Warum die Kennlinie der QD-LED mit dem ZnO-UDE2 sich entgegen der Erwartung zu geringeren Spannungen hin verschiebt, konnte nicht abschließend geklärt werden.



**Abbildung 41:** Experimentell bestimmte Stromdichte-Spannungs-Kennlinien und b) Intensitäts-Spannungs-Kennlinien von QD-LEDs mit unterschiedlich vielen Hilfsschichten in logarithmischer Darstellung.

Werden die simulierten und experimentell bestimmten Intensitäten miteinander verglichen, so fällt auf, dass die Intensität der experimentell untersuchten QD-LED mit PEDOT:PSS keine Steigerung gegenüber der QD-LED ohne Hilfsschichten erfährt. Dies wird auch aus Abbildung 41 b) deutlich, in der die Intensitäten der experimentell untersuchten QD-LEDs in logarithmischer Darstellung gezeigt sind. Dies liegt unter anderem daran, dass die QD-LED mit PEDOT:PSS im Experiment bereits bei geringen Spannungen degradiert. Jedoch weist sie bei vergleichbaren Spannungen zwischen 2 und 3 V eine höhere Intensität auf als die QD-LED ohne PEDOT:PSS.

Bei den experimentellen Untersuchungen konnte durch das poly-TPD, genau wie bei den Simulationen, eine Intensitätssteigerung erzielt werden. Dabei konnte die Intensität in der Simulation um drei Größenordnungen und im Experiment um ca. zwei Größenordnungen gesteigert werden.

Durch die zusätzlichen ZnO-Hilfsschichten konnte die Intensität bei der Simulation ein weiteres Mal um eine Größenordnung gesteigert werden. Bei den experimentell vermessenen QD-LEDs konnte ebenfalls eine Intensitätssteigerung um eine bis zwei Größenordnungen beobachtet werden. Somit weisen die experimentell vermessenen QD-LEDs mit Ausnahme der QD-LED mit PEDOT:PSS ein zu den Simulationen vergleichbares Verhalten auf.

Insgesamt geht aus diesem Vergleich hervor, dass die experimentell untersuchten QD-LEDs ein zu den Simulationen vergleichbares Verhalten aufweisen. Obwohl der Strom durch jede weitere Hilfsschicht reduziert wurde, wurde die Intensität gesteigert. Daraus kann geschlossen werden, dass das poly-TPD und das ZnO eine blockende Funktion auf die jeweiligen Ladungsträger haben, was die Stromreduzierung erklärt. Außerdem könnte die Injektion der Minoritäten durch die Hilfsschichten unterstützt werden, da die Intensität steigt, ohne dass der Strom ansteigt.

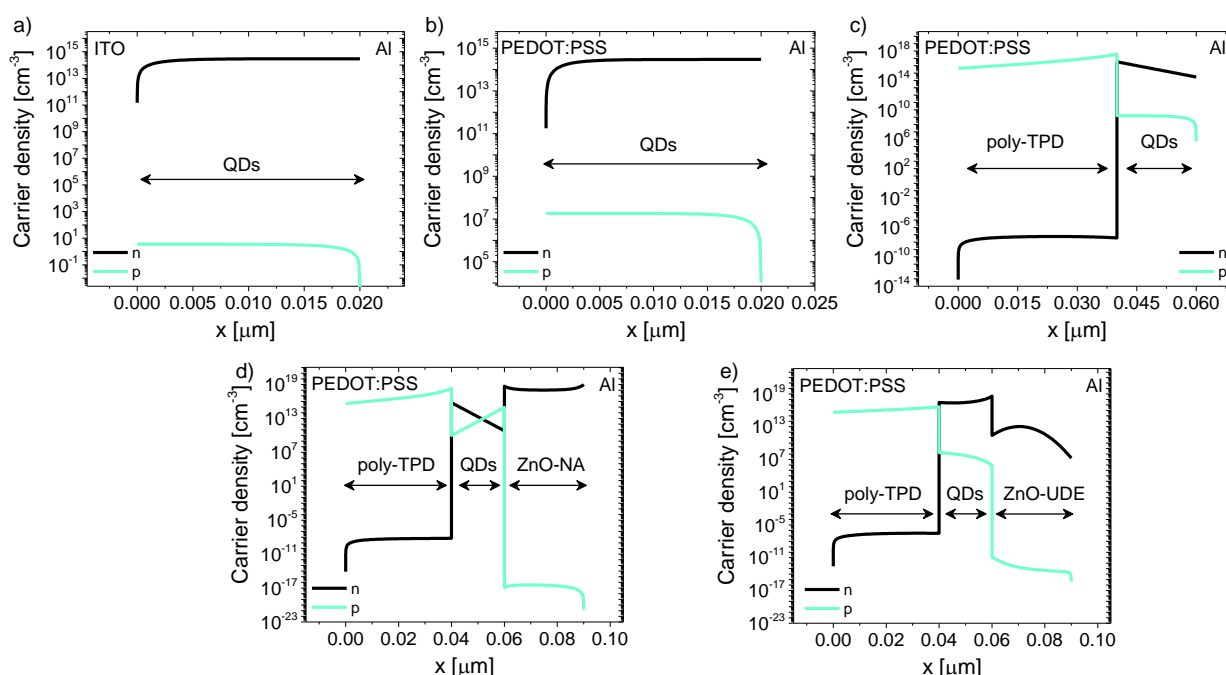
Zum besseren Verständnis, wie sich die Ladungsträgerarten in den verschiedenen QD-LEDs verhalten, wurde zusätzlich der Verlauf der Ladungsträgerdichten in den gesamten QD-LEDs für eine angelegte Spannung von 1,24 V simuliert. Die jeweiligen Verläufe sind in der Abbildung 42 a) bis e) für die verschiedenen QD-LEDs gezeigt. Befinden sich nur die QDs zwischen den beiden Elektroden, liegt in der QD-Schicht eine Ladungsträgerdichte von  $10^{14} / \text{cm}^3$  für die Elektronen und ca.  $1 / \text{cm}^3$  für die Löcher vor (s. Abbildung 42 a)). In diesem Fall liegt ein elektronendominiertes Bauelement vor.

Durch das Einfügen des PEDOT:PSS steigt die Ladungsträgerdichte der Löcher in den QDs um sieben Größenordnungen auf  $10^7 / \text{cm}^3$  an. Die Ladungsträgerdichte für die Elektronen bleibt nahezu unverändert bei  $10^{14} / \text{cm}^3$ . Die Zunahme der Intensität um ca. sieben Größenordnungen kann somit auf die Zunahme der Ladungsträgerdichte für die Minoritäten (Löcher) in der aktiven Schicht zurückgeführt werden.

Die zusätzliche poly-TPD-Schicht führt zu einer weiteren Zunahme der Löcher um zwei Größenordnungen auf  $10^9 / \text{cm}^3$ . Neben der Zunahme der Löcher steigt auch die

## 5. Hilfsschichten in QD-LEDs

Anzahl der Elektronen um zwei Größenordnungen auf  $10^{16} / \text{cm}^3$ . Auch diese Steigerung der Ladungsträgerdichte um jeweils zwei Größenordnungen für die Löcher und Elektronen entspricht ungefähr der Intensitätszunahme um zwei Größenordnungen. Zeitgleich ist durch die hohe energetische Lage des Leitungsbandes bzw. LUMOs des poly-TPDs (2,9 eV) der elektronenblockende Effekt sichtbar. Für die Simulationen wurde für das poly-TPD eine Schichtdicke von 40 nm angenommen. An der Stelle  $x = 0,04 \mu\text{m}$  nimmt die Anzahl der Elektronen rapide auf  $10^{-8} / \text{cm}^3$  ab, was ein Hinweis auf die blockende Funktion des poly-TPDs ist. Somit könnte ebenfalls die Abnahme des Stroms erklärt werden, wenn die Majoritäten (Elektronen) geblockt werden.



**Abbildung 42:** Simulierte Ladungsträgerdichten für die Elektronen (n: schwarz) und die Löcher (p: grün) für a) QDs, die zwischen einer ITO- und einer Al-Elektrode eingebettet sind, b) eine QD-LED mit PEDOT:PSS und QDs, c) eine QD-LED mit PEDOT:PSS, poly-TPD und QDs, d) eine QD-LED mit PEDOT:PSS, poly-TPD, QDs und ZnO-NA und e) mit PEDOT:PSS, poly-TPD, QDs und ZnO-UDE.

Wenn eine ZnO-Schicht (ZnO-NA) mit einer Elektronenaffinität von 4,3 eV eingeführt wird, verändert sich der Verlauf der Ladungsträgerdichten in der QD-Schicht sowohl für die Löcher als auch für die Elektronen. Es fällt auf, dass neben der elektronenblockenden Funktion des poly-TPDs auch eine lochblockende Funktion des ZnOs beobachtet werden kann. Auf der Seite der Anode liegt die Anzahl der Löcher an der Grenzfläche zwischen dem poly-TPD und der QD-Schicht noch im Bereich zwischen  $10^9$  und  $10^{10} / \text{cm}^3$ . Sie steigt in Richtung der Kathode weiter an auf ca.  $10^{12} / \text{cm}^3$  in der

Mitte der QD-Schicht ( $x = 0,05 \mu\text{m}$ ). Dort ist die Anzahl der Elektronen und Löcher gleich. An der Grenzfläche zwischen der QD-Schicht und der ZnO-Schicht ( $x = 0,06 \mu\text{m}$ ) steigt die Ladungsträgerdichte der Löcher weiter bis auf  $10^{15} / \text{cm}^3$ . Somit werden die Löcher nicht nur an der Grenzfläche zu dem ZnO-NA geblockt, sondern sie werden dort auch akkumuliert, was zu einer erhöhten Dichte an Löchern führt. Dadurch stehen mehr Minoritäten für einen strahlenden Rekombinationsprozess zur Verfügung. Somit wird nicht nur die Intensität, sondern auch die Effizienz gesteigert, da nun mehr Ladungsträger zur Rekombination beitragen und nicht die QD-Schicht ohne eine Rekombination verlassen.

Um den Einfluss der verschiedenen ZnO-NK auf das QD-LED Verhalten zu untersuchen, wurde zum Vergleich auch eine QD-LED mit einer ZnO-Schicht (ZnO-UDE) mit einer Elektronenaffinität von 3,4 eV simuliert. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 42 e) dargestellt. Es fällt auf, dass das ZnO-UDE nicht wie das ZnO-NA als Lochblocker fungiert, sondern als Elektroneninjektor. Die Anzahl der Elektronen in der QD-Schicht steigt durch das zusätzliche ZnO-UDE von  $10^{15} / \text{cm}^3$  (ohne ZnO-Schicht) auf  $10^{18} / \text{cm}^3$  an. Die Anzahl der Löcher beträgt an der Grenzfläche zu dem ZnO-UDE  $10^7 / \text{cm}^3$ . Dieser Wert ist vergleichbar mit der Anzahl der Löcher in der QD-Schicht in einer QD-LED ohne ZnO-Hilfsschicht. Somit lässt sich aus diesen Simulationen schließen, dass das ZnO in der QD-LED mit CdSe als aktives Material je nachdem, wie hoch die Elektronenaffinität der ZnO-NK ist, als Elektroneninjektor oder als Elektroneninjektor und Lochblockade fungiert.

Aus den Simulationen geht hervor, dass die Funktion des ZnO abhängig von der Elektronenaffinität und der energetischen Lage des Leitungsbands der QDs ist. Durch das Einbringen des ZnO-NA werden die QD-LEDs heller und effizienter, da eine Akkumulation der Löcher an der Grenzfläche zwischen der QD-Schicht und dem ZnO auftritt. Somit nimmt die Ladungsträgerdichte für die Löcher in den QDs um bis zu sechs Größenordnungen zu. Für die QD-LEDs mit dem ZnO-UDE hingegen nimmt nur die Anzahl der Elektronen in den QDs zu. Das alleine kann jedoch nicht der Grund für die Zunahme der Helligkeit und Effizienz sein, da für effiziente Bauelemente die Anzahl der Elektronen und Löcher vergleichbar sein muss. Somit muss das ZnO-UDE einen weiteren positiven Einfluss auf die QD-LED haben, der zu der Steigerung der Effizienz und der Helligkeit führt, der jedoch nicht durch die Simulationen erklärt werden kann.

## 5. Hilfsschichten in QD-LEDs

---

Die genaue Ursache für den positiven Effekt des ZnO-UDEs konnte nicht abschließend geklärt werden.

# Kapitel 6

## Graphen als transparente Elektrode

Für QD-LEDs wird üblicherweise Indiumzinnoxid (*engl.*: indium tin oxide; ITO) als transparente Anode verwendet.<sup>63,257,265</sup> Es zeichnet sich durch seine hohe Transparenz von ca. 85%<sup>266,267</sup> und seinen geringen Schichtwiderstand zwischen  $10 \Omega/\square$  und  $15 \Omega/\square$ <sup>266,268</sup> aus. ITO wird mittels einer kosten- und energieintensiven Synthese aus dem ressourcenlimitierten Material Indium gewonnen. Die Preise für ITO steigen auf Grund des limitierten Indiums immer weiter an. ITO-Anoden werden mittels Sputtern auf starren Quarzsubstraten abgeschieden. Im Hinblick auf flexible Anwendungen ist ITO wegen seiner brüchigen Beschaffenheit nicht das Materialsystem der Wahl.<sup>86</sup> Es werden alternative ressourcenschonende Materialien als Elektroden gesucht. Diese müssen sowohl eine hohe Transparenz als auch eine hohe elektrische Leitfähigkeit aufweisen.

Graphen, ein zweidimensionales Material aus  $sp^2$ -gebundenen Kohlenstoffatomen<sup>269-271</sup>, bietet auf Grund seiner hohen elektrischen Leitfähigkeit<sup>272</sup>, seiner mechanischen Stabilität<sup>273</sup> und einer Transparenz von 97,4 %<sup>87</sup> im sichtbaren Spektralbereich eine Alternative zu dem standardmäßig verwendeten ITO. Gegenwärtig ist der Schichtwiderstand von Elektroden aus reinem Graphen höher als derjenige von ITO.<sup>87,274,275</sup> Er kann jedoch mittels verschiedener Methoden reduziert werden. Durch das Dotieren von Graphen mit Eisen(III)-chlorid ( $FeCl_3$ )<sup>276,277</sup> oder Gold(III)-chlorid ( $AuCl_3$ )<sup>278</sup> sinkt der Schichtwiderstand temporär. Eine langzeitstabile Methode ist das Aufeinanderbringen mehrerer Graphenmonolagen, wodurch der Schichtwiderstand mit steigender Anzahl der Graphenlagen geringer wird.<sup>278</sup> Es muss jedoch beachtet werden, dass die Transmission mit jeder zusätzlichen Lage abnimmt. Doch sogar ein Schichtpaket aus mehr als drei aufei-

## 6. Graphen als transparente Elektrode

---

nander folgenden Graphenmonolagen weist mit 87,1 % noch eine höhere Transmission als ITO auf.<sup>278</sup> Graphen wurde in der Literatur bereits als transparente Elektrode in OLEDs<sup>85,88-90,279-283</sup>, Solarzellen<sup>284-288</sup>, Bauelementen basierend auf Flüssigkristallen<sup>289,290</sup> und lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs)<sup>291,292</sup> verwendet. Der Einfluss auf das Verhalten der Bauelemente bei Verwendung unterschiedlich vieler Graphenlagen wurde bereits für OLEDs untersucht.<sup>85</sup> Dabei konnte gezeigt werden, dass mit steigender Anzahl an Graphenlagen die Einsatzspannung der OLEDs verringert wird, was unter anderem mit dem sinkenden Schichtwiderstand korreliert.

Für die Anwendung von Graphenelektroden in QD-basierten LEDs gibt es zurzeit nur wenige wissenschaftliche Untersuchungen.<sup>91,293-295</sup> Es wurden bereits QD-LEDs mit einer Elektrode aus einer Graphenlage von Klekachev et al. vorgestellt und diskutiert.<sup>91</sup> Auch der Einfluss von Elektroden aus Multilagengraphen auf das Verhalten von QD-LEDs wurde bereits in der Literatur beschrieben.<sup>293</sup> Die Einsatzspannungen der Bauelemente liegen über den für QD-LEDs typischen 2 V (im roten Wellenlängenbereich und bei Verwendung von ITO-Elektroden).<sup>44,63,64</sup> Bis heute gibt es jedoch keine systematischen Untersuchungen über den Einfluss von der Lagenanzahl bei Graphen als Elektrode in QD-LEDs.

# 6.1 Der Transferprozess von Graphen

Für die Herstellung von QD-LEDs basierend auf Graphenelektroden wird Graphen der Firma *Graphenea* verwendet. Dieses wird mittels chemischer Gasphasenabscheidung (*engl.* chemical vapour deposition, CVD) auf einer 18 µm dicken Kupferfolie abgeschieden, was einen Transfer auf ein transparentes Substrat unumgänglich macht. In diesem Kapitel wird die Entwicklung eines Transferprozesses von Graphen auf ein transparentes Substrat vorgestellt. Dabei ist es besonders wichtig, Elektrodenoberflächen mit geringer Rauheit zu erhalten, da Unebenheiten in den späteren Bauelementen zu Kurzschlüssen führen können. Die transferierten Schichten werden aus diesem Grund unter



anderem auf ihre Rauheit, Transmission und ihren Schichtwiderstand hin charakterisiert.

### 6.1.1 Ätz- und Transferverfahren

Für den Transfer des Graphens auf ein Glassubstrat, welcher beispielhaft in der Abbildung 43 aufgezeigt ist, wird in dieser Arbeit ein nasschemischer Prozess verwendet. Die mit dem Graphen beschichtete Kupferfolie wird auf ca.  $12 \times 12 \text{ mm}^2$  große Stücke zugeschnitten (s. Abbildung 43 a)). Bei dem Zuschneiden können Falten in der Kupferfolie entstehen, die später zu einer unebenen Elektrode bzw. einem schlechten Bauelementverhalten führen können. Außerdem lässt sich die Kupferfolie an den Falten langsamer und teilweise gar nicht wegätzen. Aus diesem Grund werden die zugeschnittenen Stücke zum Glätten zwischen zwei Deckgläser gegeben und mit einem Gewicht zusammengedrückt, um im weiteren Prozessverlauf ein homogenes Ätzen zu gewährleisten. Bevor der Transfer auf ein Glassubstrat durchgeführt werden kann, ist dieses zuvor zu reinigen. Dafür wird ein Standardprozess verwendet, bei dem das Substrat nacheinander in Aceton und Ethanol erhitzt und anschließend mit Stickstoff getrocknet wird (s. A1.1 Anhang).

Für den Ätzprozess wird zum Schutz des Graphens Polymethylmethacrylat (PMMA 950K, 4 %) aufgeschleudert. Dabei wird das PMMA mittels eines zweistufigen Aufschleuderprozesses aufgebracht. Das Glassubstrat mit dem Graphen wird innerhalb von 5 s auf 500 upm beschleunigt, danach wird die Geschwindigkeit für 50 s auf 2000 upm erhöht. Mittels dieses Beschichtungsprozesses werden PMMA-Schichtdicken von ca. 400 nm erreicht. In Abbildung 43 b) ist schematisch ein Schichtpaket aus Graphen auf einer Kupferfolie zu sehen, welches mit PMMA beschichtet wurde. Anschließend wird das mit PMMA beschichtete Graphen bei  $150^\circ\text{C}$  für 5 min ausgeheizt. Die für das Entfernen des Kupfers notwendige Ätzlösung besteht aus 30 g Eisendreichlorid ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) in 100 ml Wasser. Das mit PMMA beschichtete Substrat wird für 20 min in die Ätzlösung gegeben (s. Abbildung 43 c)). Sobald die Kupferfolie vollständig entfernt ist (s. Abbildung 43 d)), wird das Graphen in Reinstwasser überführt. Das Wasser wird drei Mal gewechselt, um mögliche Reste der Ätzlösung zu entfernen. Nach dem letzten

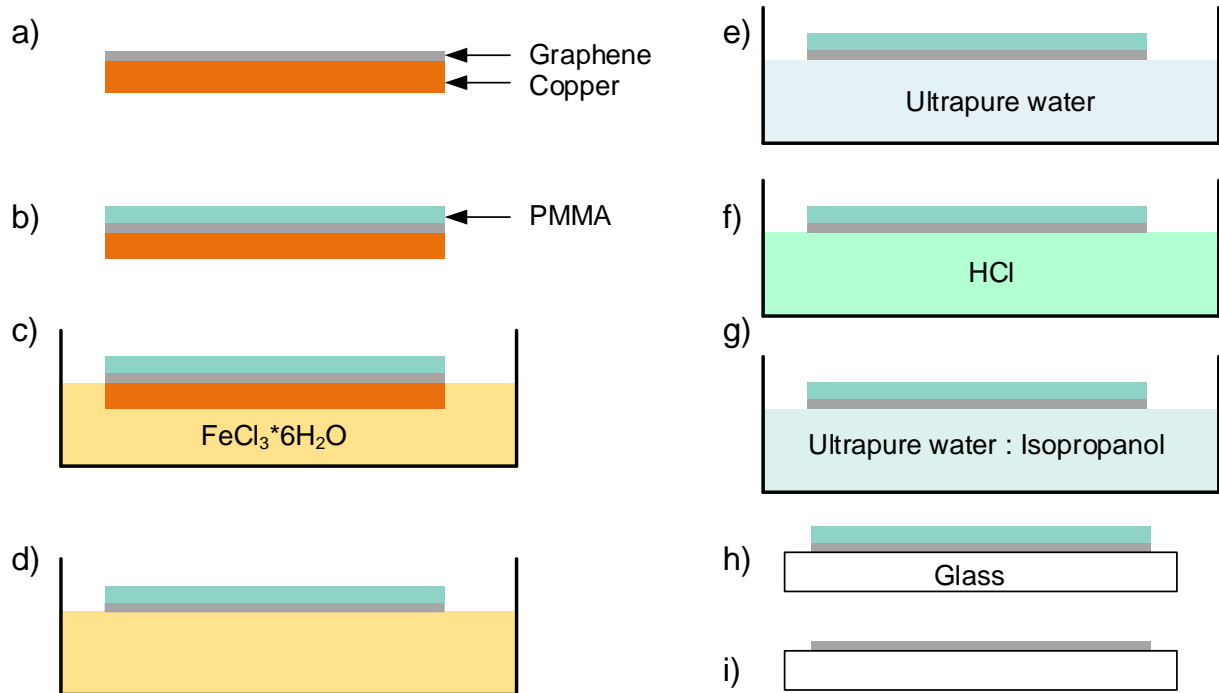
## 6. Graphen als transparente Elektrode

---

Wasserwechsel verbleibt das Graphen weitere 30 min im Wasser (s. Abbildung 43 e)). Im nächsten Schritt (s. Abbildung 43 f)) wird das Graphen für 30 min in 10 %ige Salzsäure (HCl) überführt, um aus der Ätzlösung verbliebene Eisen-Ionen zu entfernen. Danach wird das Graphen für 10 min in ein Gemisch aus Reinstwasser und Isopropanol (10:1) überführt (s. Abbildung 43 g)). Durch das Hinzufügen des Isopropanols verringert sich die Oberflächenspannung der Lösung, wodurch weniger Wasser zwischen dem Substrat und dem Graphen verbleibt, wenn dieses anschließend aus der Lösung gefischt wird. Dieser Schritt ist wichtig, da sich beim Trocknen durch die Wassersammlungen zwischen dem Graphen und dem Glas Falten bilden können, welche negative Auswirkungen auf die späteren Bauelemente haben können.

Sobald das Graphen mit dem PMMA mittels eines Glassubstrats aus dem Gemisch gefischt wurde (s. Abbildung 43 h)), wird das restliche Wasser mit einem Reinraumpapier abgesaugt. Das Substrat wird anschließend für 30 min aufrecht zum Trocknen hingestellt. So können eventuelle Wasserreste abfließen. Nach dem Trocknen wird das Graphen für 20 min auf 150 °C erhitzt, damit das PMMA flüssig wird, wodurch sich mögliche Falten glätten sollen. Nach dem Abkühlen wird das Substrat mit dem PMMA für drei Minuten in siedendes Aceton gegeben, um das PMMA zu entfernen. Abschließend wird das Graphen (ohne PMMA) mit Isopropanol abgespült und mit Stickstoff getrocknet; so verbleibt am Ende dieses Prozesses eine Monolage Graphen auf dem Glassubstrat (s. Abbildung 43 i)).

Für die 12 x 12 mm großen Elektroden, die aus zwei oder mehr Lagen Graphen bestehen sollen, kann der zuvor beschriebene Prozess beliebig oft wiederholt werden. Zum „Rausfischen“ des Graphens wird dann jeweils dasselbe Substrat, welches bereits zuvor mit Graphen beschichtet wurde, verwendet.



**Abbildung 43:** Nasschemischer Transferprozess von Graphen: a) CVD-Graphen auf einer Kupferfolie, b) CVD-Graphen auf einer Kupferfolie mit einer PMMA-Schutzschicht, c) das Schichtpaket aus b) in einer  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Ätzlösung, d) Graphen mit PMMA-Schutzschicht ohne Kupferfolie in einer  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Ätzlösung, e) Graphen mit einer PMMA-Schutzschicht in einem Reinstwasserbad, f) Graphen mit einer PMMA-Schutzschicht in einer 10 %igen HCL-Lösung, g) Graphen mit einer PMMA-Schutzschicht in einem Gemisch aus Reinstwasser und Isopropanol (10:1), h) Graphen mit einer PMMA-Schutzschicht nach dem Transfer auf einem Glassubstrat und i) Graphen nach dem Entfernen des PMMA auf einem Glassubstrat (Graphenelektrode).

## 6.2. Charakterisierung der Graphenelektroden

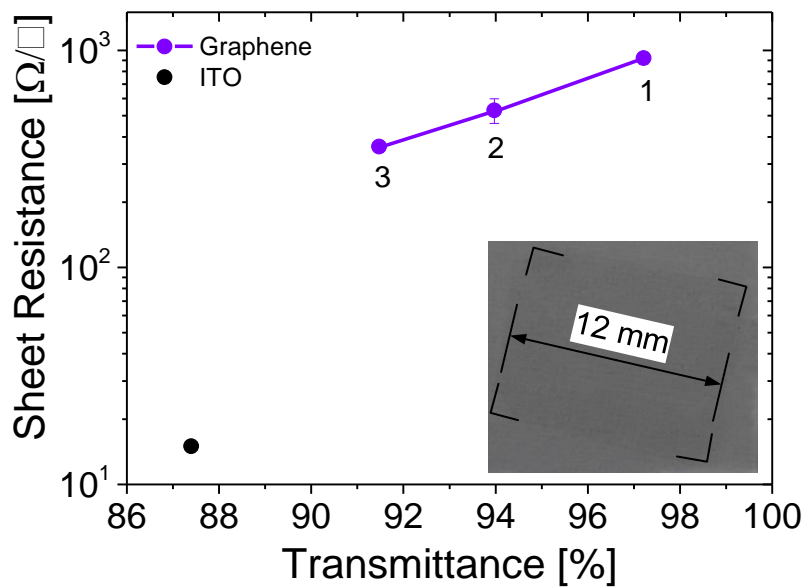
Die transferierten Graphenlagen müssen auf ihre Qualität hin charakterisiert werden. Für die späteren Bauelemente ist eine geschlossene und glatte Graphenelektrode notwendig. Eventuelle Unebenheiten in der Elektrode können sich negativ auf die folgenden lösungsmittelbasierten Aufschleuderprozesse auswirken. An möglichen Graphenfalten könnten sich die Lochhilfsschichten oder die QDs aufstauen und es kann zu Kurzschlüssen in den Bauelementen kommen. Aus diesem Grund wird unter anderem

die Rauheit der einzelnen Schichten mittels konfokaler Mikroskopie untersucht. Weiterhin werden Ramanmessungen durchgeführt, um die Anzahl der transferierten Lagen zuverlässig zu bestimmen. Da die Graphenelektrode als transparente Elektrode verwendet werden soll, ist die Transmission ein wichtiger Parameter, der bestimmt werden muss. Auch der Schichtwiderstand hat einen Einfluss auf das Bauelementverhalten und wird deshalb mittels der Transfer-Längen-Methode ermittelt.

### 6.2.1 Elektrische Eigenschaften der Graphenelektroden

Der Schichtwiderstand der Graphenelektroden wird mittels der Transferlängen-Methode (*engl.* transfer length measurement, TLM) bestimmt. Dafür werden  $4,2 \times 0,5 \text{ mm}^2$  große Kontakte aus Gold (Au) thermisch mit dem *Edwards E 306 Coating System* von Edwards aufgedampft (Schichtdicke: 200 nm). Als Haftvermittler werden zuvor 10 nm Titan (Ti) ebenfalls thermisch aufgebracht. Es werden relativ große Kontakte gewählt, damit eine Messung an einer großen, zu den QD-LEDs realitätsnahen Fläche durchgeführt werden kann. Dies ist von Bedeutung, da das Graphen später als Elektrode in großflächigen lichtemittierenden Bauelementen verwendet werden soll. Die Au-Kontakte werden in Abständen von  $L_1 = 0,4$ ,  $L_2 = 0,9$ ,  $L_3 = 1,4$  und  $L_4 = 1,9 \text{ mm}$  aufgebracht. Für die Messung wurde als Strom-/Spannungsquelle ein *SourceMeter 2601* der Firma *Keithley* verwendet. Die Bestimmung des Schichtwiderstandes mittels TLM wird ausführlicher im Anhang A2.9 erläutert.

In Abbildung 44 wird der mittels der TLM-Messungen bestimmte Schichtwiderstand für ein-, zwei- und dreilagige Graphenelektroden als Funktion der Transmission im Vergleich zu einer ITO-Elektrode gezeigt. In dem Inset von Abbildung 44 ist eine  $12 \times 12 \text{ mm}^2$  große Graphenelektrode aus einer Monolage Graphen auf Glas zu sehen. Es ist zu erkennen, dass mit steigender Anzahl an Graphenlagen der Schichtwiderstand der Elektrode sinkt. Für eine Monolage liegt der Schichtwiderstand bei  $922 \pm 56 \Omega/\square$ . Mit einer zusätzlichen Graphenlage sinkt der Schichtwiderstand auf  $530 \pm 59 \Omega/\square$  und für eine Trilage beträgt er noch  $360 \pm 20 \Omega/\square$ .



**Abbildung 44:** Schichtwiderstand als Funktion der Transmission für Mono-, Bi- und Trilagen-Graphenelektroden im Vergleich zu ITO. Das Inset zeigt eine  $12 \times 12 \text{ mm}^2$  große Graphenelektrode. Das asymmetrische Aussehen der Elektrode kommt durch einen schrägen Aufnahmewinkel zustande.

Werden die Werte mit denen einer ITO-Elektrode verglichen, so fällt auf, dass die Schichtwiderstände zwischen einer Größenordnung für die Bi- und Trilage und zwei Größenordnungen für die Monolage über demjenigen des ITOs ( $15 \Omega/\square$ ) liegen. Außerdem ist zu erkennen, dass die Transmission mit zunehmender Lagenanzahl sinkt, jedoch weit über der Transmission von ITO bleibt. Eine Monolage weist eine Transmission von 97,2 % bei 550 nm auf. Dieser Wert liegt nahe an dem aus der Literatur bekannten Wert von 97,4 %<sup>278</sup> und über der Transmission von ITO (87,4 % bei 550 nm). Die Transmission wird durch eine weitere Graphenlage auf 94 % und durch eine dritte auf 91,5 % reduziert. Auch diese Werte liegen nah an den Literaturwerten von 95,1 % (Bilage) und 92,9 % (Trilage).<sup>87</sup>

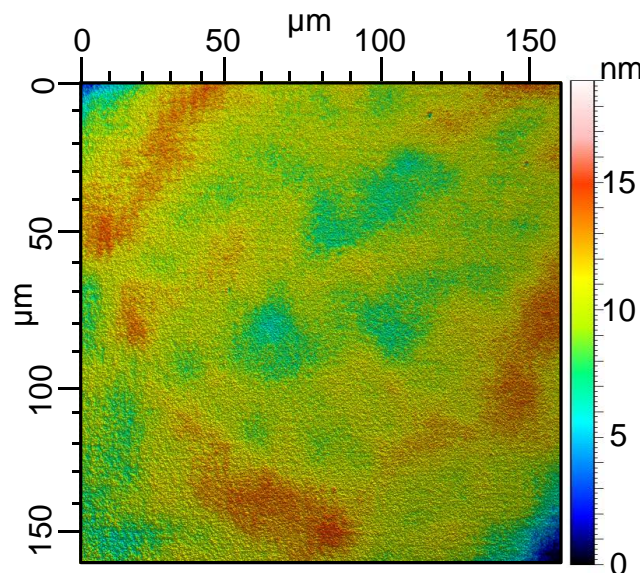
## 6.2.2 Topographie der Graphenelektrode

Um die Qualität der per Nasstransfer transferierten Graphenschichten über einen großen Bereich hinweg zu verifizieren, werden Graphenelektroden mit dem konfokalen Mikroskop *μSurf Custom* der Firma *Nanofocus* auf ihre Topographie hin untersucht. So können mögliche Schäden oder Falten in den Graphenelektroden lokalisiert werden.

## 6. Graphen als transparente Elektrode

Dieses Verfahren ist eine zerstörungsfreie Messmethode, um die Rauheit diverser Oberflächen zu bestimmen. Dazu werden zwei verschiedene Objektive (160S, 320XS) mit unterschiedlichen Arbeitsabständen (1 mm, 0,3 mm) und lateralen Auflösungen (0,2  $\mu\text{m}$ , 0,3  $\mu\text{m}$ ) verwendet. Die vertikale Auflösung liegt bei den verwendeten Objektiven bei 1 nm (160S) bzw. 2 nm (320XS). Weitere Details zu der Messmethode können dem Anhang A2.3 entnommen werden. Bei diesen Messungen werden 150 und 300  $\mu\text{m}^2$  große Flächenausschnitte charakterisiert, um einen möglichst großen Bereich der Elektrode zu erfassen. Außerdem werden das Glassubstrat und das ITO als Referenzen untersucht und mit dem Graphen verglichen.

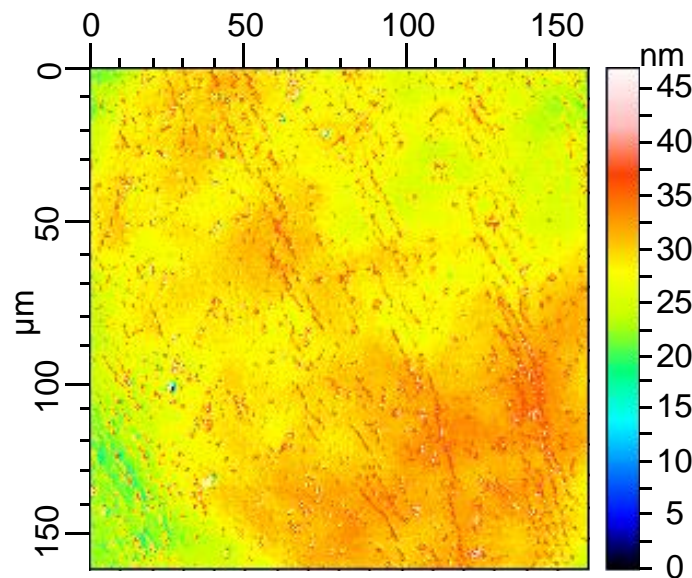
Zu Beginn wird die Rauheit des Glassubstrates bestimmt, da es wichtig ist, dass das Substrat keine Unebenheiten aufweist, die sich später in den folgenden Schichten fortsetzen oder zu Falten im Graphen führen können. In Abbildung 45 ist eine 3D-Topographieaufnahme des Glases dargestellt. Das verwendete Glassubstrat weist mit einem Sa-Wert (Sa = mittlere Ebenheitsabweichung) von 0,5 nm eine geringe Rauheit auf. Die genaue Definition von Sa kann dem Anhang A2.3 entnommen werden.



**Abbildung 45:** 3D-Topographieaufnahme eines Glassubstrats.

Auf dieses Glas wird eine Monolage Graphen mit dem zuvor beschriebenen Transferprozess transferiert und anschließend die Rauheit ermittelt. In Abbildung 46 ist eine 3D-Topographieaufnahme einer transferierten Monolage Graphen zu sehen. Es wird deutlich, dass das Graphen nicht homogen auf dem Glas aufliegt. Es ergeben sich Sa-

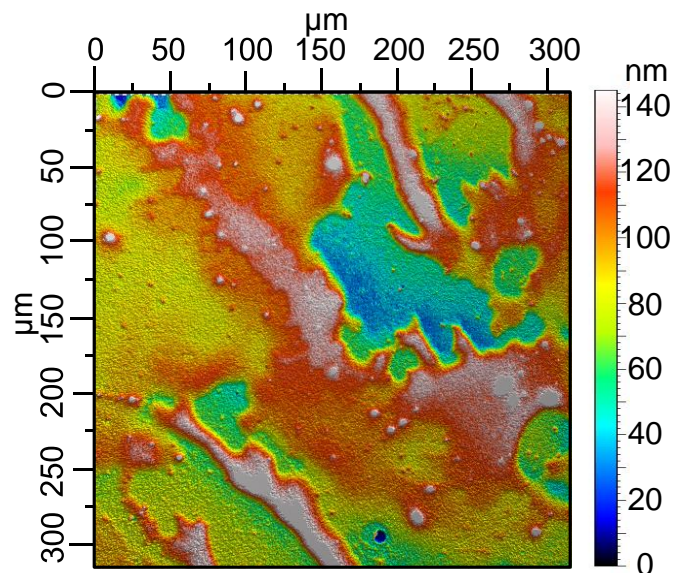
Werte von ca. 1,9 nm ( $\pm 0,7$  nm), welche höher sind als diejenigen eines herkömmlichen ITO-Substrats ( $S_a = 0,6$  nm), welches als Standardelektrode in QD-LEDs verwendet wird. Es treten über die gesamte Elektrode einige Inhomogenitäten auf. Dies ist in der für transferiertes Graphen typischen Faltenbildung begründet und somit auch für den erhöhten  $S_a$ -Wert verantwortlich.



**Abbildung 46:** 3D-Topographie einer transferierten Monolage Graphen

Werden auf solche Graphenmonolagen weitere Graphenlagen transferiert, um Bi- oder sogar Trilagen zu erzielen, so nimmt der  $S_a$ -Wert für diese Schichten weiter zu. Für eine Bilage liegt der  $S_a$ -Wert bei ca. 2,7 nm, für eine Trilage sogar bei ca. 3,8 nm. Grund für die zunehmende Rauheit ist die sich fortsetzende Faltenbildung des Graphens. Durch die Falten entstehen Unebenheiten in der transparenten Elektrode, die eine homogene Schichtbildung bei dem Aufschleudern der nachfolgenden Schichten negativ beeinflussen können. Dies wird aus der in Abbildung 47 gezeigten Al-Elektrode deutlich, die sich auf einer fertig prozessierten QD-LED befindet.





**Abbildung 47:** 3D-Topographieaufnahme einer Al-Elektrode auf einem Bauelement mit einer Monolage Graphen als transparente Elektrode gefolgt von PEDOT:PSS, poly-TPD, QDs und einer Al-Elektrode.

Die QD-LED besteht aus folgenden Schichten: Einer Monolage Graphen auf einem Glassubstrat, beschichtet mit PEDOT:PSS, poly-TPD, QDs und einer Al-Elektrode. Die Rauheit des Bauelements hat bis zur letzten Schicht (aufgedampfte Al-Elektrode) weiter zugenommen, was aus Abbildung 47 hervorgeht. Durch das Aufschleudern der verschiedenen Schichten könnten sich die verschiedenen Materialien an den vorhandenen Falten aufgestaut haben und somit zu einer höheren Rauheit führen. Durch das Aufschleudern des PEDOT:PSS steigt die Rauheit von 1,9 nm auf 3,5 nm an. Das vollständige Bauelement weist nach allen Prozessschritten eine Rauheit von insgesamt 13 nm auf. Welchen Einfluss die Rauheit auf das Bauelementverhalten hat, wird später untersucht.

In der Tabelle 2 sind die Sa-Werte für eine ITO-Elektrode, ein Glassubstrat und die verschiedenen graphenbasierten Elektroden zusammengefasst.

**Tabelle 2:** Zusammenfassung der Sa-Werte für verschiedene Substrate und Elektroden.

	ITO	Glas	Mono-layer	Bi-layer	Tri-layer	Monolayer+ PEDOT:PSS	QD-LED mit einer Monolayer-Elektrode
Sa [nm]	0,6	0,5	1,9	2,7	3,8	3,5	12



### 6.2.3 Raman-Spektroskopie an Graphen

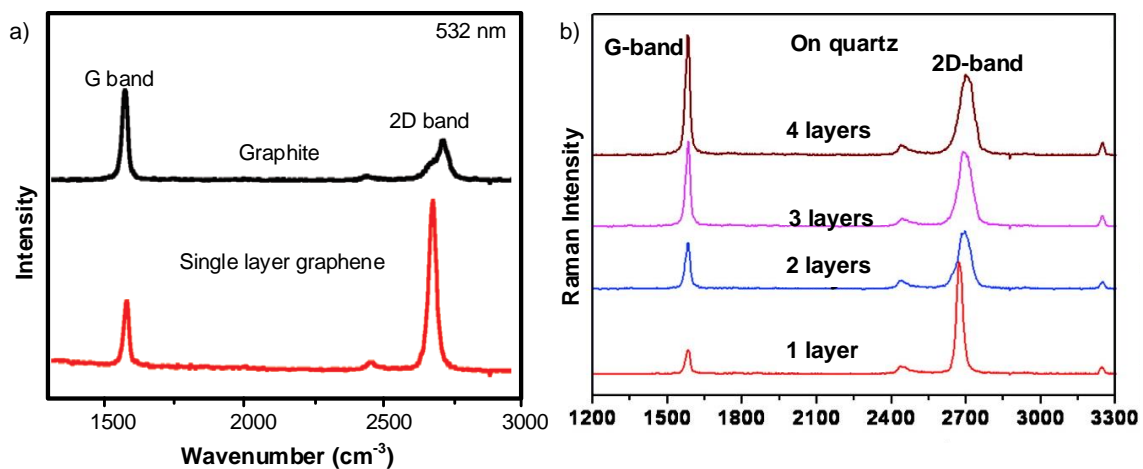
Die Raman-Spektroskopie wird herangezogen, um die transferierten Graphenlagen als Monolagen zu verifizieren und um zu prüfen, ob das Graphen Defekte aufweist. Bei dieser zerstörungsfreien Messmethode wird monochromatisches Licht auf die Probe eingestrahlt. Dieses wird zum Teil elastisch (Rayleigh-Streuung), aber auch inelastisch (Raman-Streuung) gestreut. Bei der Raman-Streuung ändert sich somit die Wellenzahl des gestreuten Lichtes, was auch als Raman-Verschiebung bezeichnet wird. Diese Verschiebung entsteht durch die Streuung des Lichtes an Phononen, bei der Energie an das Gitter abgegeben oder vom Gitter aufgenommen wird.<sup>296</sup> Werden längere Wellenlängen als die Anregungswellenlänge detektiert, wird die auftretende Streuung *Stokes-Streuung* genannt. Licht, das mit einer kürzeren Wellenlänge detektiert wird, wird nach der *Anti-Stokes-Streuung* gestreut.

Messungen bei Raumtemperatur, wie sie in dieser Arbeit durchgeführt wurden, weisen bedingt durch die Gitterschwingungen überwiegend die Anti-Stokes Streuung auf. Die Energiedifferenz zwischen der eingestrahnten und der zurückgestreuten Wellenlänge entspricht Absorptionsbanden, die jeweils Schwingungszustände im Material darstellen. Die so entstehenden Raman-Linien sind materialspezifisch. Es können nicht nur verschiedene Materialien unterschieden werden, sondern, wie im Fall von Graphit bzw. Graphen, auch zusätzlich Kohlenstoffallotrope. Somit kann zwischen Monolagen-graphen und Multilagen unterschieden werden. Es kann sogar die genaue Anzahl der verschiedenen Graphenlagen aufeinander bestimmt werden.

In der Abbildung 48 a) ist ein für Graphen typisches Ramanspektrum im Vergleich zu Graphit aus der Literatur zu sehen.<sup>297</sup> Für Graphen ist die Intensität des charakteristischen G-Peaks bei  $1580\text{ cm}^{-1}$  (G: Graphit) deutlich geringer als die von Graphit. Dieser Peak wird durch einen Resonanzprozess hervorgerufen. Dies entspricht zweier einander entgegengesetzter Schwingungen der Untergitter.<sup>298,299</sup> Eine zweite für Graphen charakteristische Ramanlinie liegt bei  $2670\text{ cm}^{-1}$  und wird 2D-Peak genannt (D: disordered, steht für Zwei-Phononen-Doppelresonanz).<sup>300</sup> Dieser Peak hat seinen Ursprung in einem Doppelresonanzprozess, welcher durch Phononenstreuungen zustande kommt. Dabei haben die zwei Phononen entgegengesetzte Wellenvektoren.<sup>298</sup> Es ist zu erkennen, dass sich die Intensität, die Breite und die Position des 2D-Peaks für Graphen

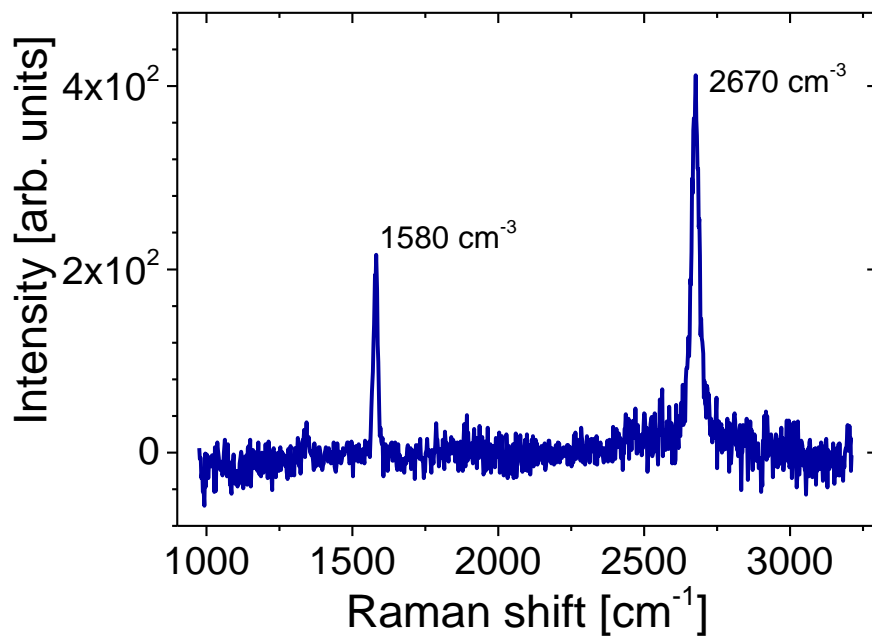
## 6. Graphen als transparente Elektrode

und Graphit unterscheiden. In Abbildung 48 b) sind Ramanspektren für eine Monolage bis hin zu vier Graphenlagen übereinander dargestellt. Je weniger Lagen aufeinanderliegen, desto höher wird die Intensität des 2D-Peaks, bei gleichzeitiger Abnahme der Intensität des G-Peaks.



**Abbildung 48:** Typische Raman-Spektren für a) Graphit und Graphen<sup>300</sup> und b) verschieden viele Graphenlagen aufeinander.<sup>297</sup>

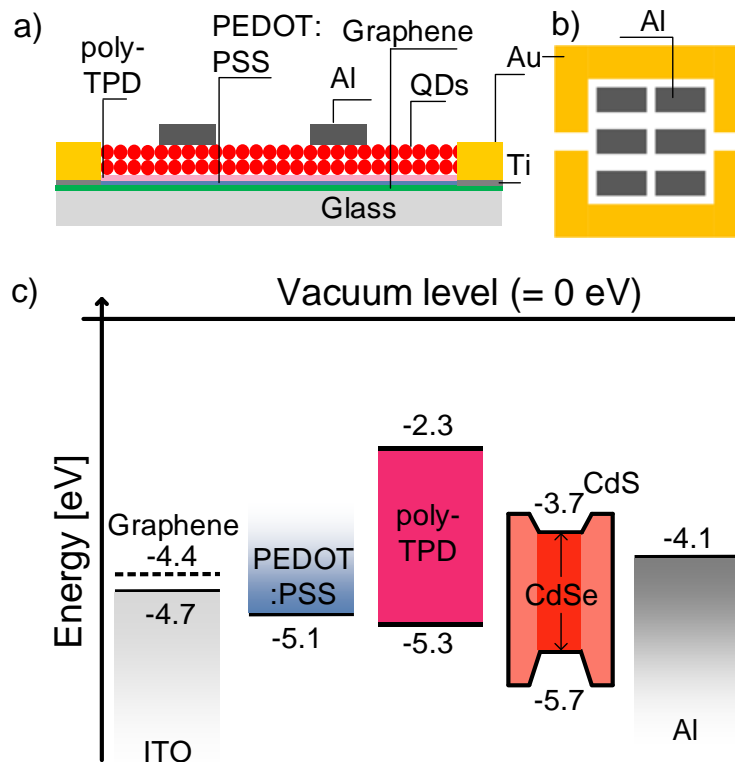
In dieser Arbeit wurden Ramanspektren der transferierten Graphenlagen aufgenommen, um zu verifizieren, dass nur eine Monolage transferiert wurde und diese defektfrei ist. Die spektrale Auflösung bei dem verwendeten konfokalen Raman-Mikroskop *InVia* der Firma *Renishaw* liegt bei 1 cm<sup>-1</sup>. Der verwendete Laser hat eine Wellenlänge von 532 nm. Die Messungen werden an Luft bei Raumtemperatur durchgeführt. In Abbildung 49 ist beispielhaft ein typisches Ramanspektrum einer auf Glas transferierten Graphenmonolage gezeigt, die später als Elektrode dienen soll. Der G-Peak weist eine Halbwertsbreite von 16 cm<sup>-1</sup> und der 2D-Peak von 33 cm<sup>-1</sup> auf. Das Verhältnis aus dem 2D- zu G-Peak beträgt 2,1. Diese Werte sind ein Hinweis für Monolagengraphen mit einer guten Qualität.<sup>275,301</sup>



**Abbildung 49:** Raman-Spektrum einer auf Glas transferierten Graphen-Monolage.

## 6.3. Herstellung der QD-LEDs basierend auf Graphenelektroden

Nachdem die Charakterisierung der Graphenelektroden abgeschlossen ist, werden die Elektroden in die QD-LEDs implementiert. Für die Bauelemente werden Elektroden mit einer (Mono-), zwei (Bi-) und drei (Trilage) Graphenlagen verwendet. Als Referenz wird ein Bauelement mit einer ITO-Elektrode hergestellt. Die folgenden Prozessschritte sind sowohl für die ITO-basierten als auch die Graphen-basierten Bauelemente identisch. Der Aufbau und die Prozessierung der QD-LEDs sind – abgesehen von der Elektrode – identisch mit denen aus Kapitel 4.1. Der Aufbau ist schematisch in Abbildung 50 a) dargestellt.



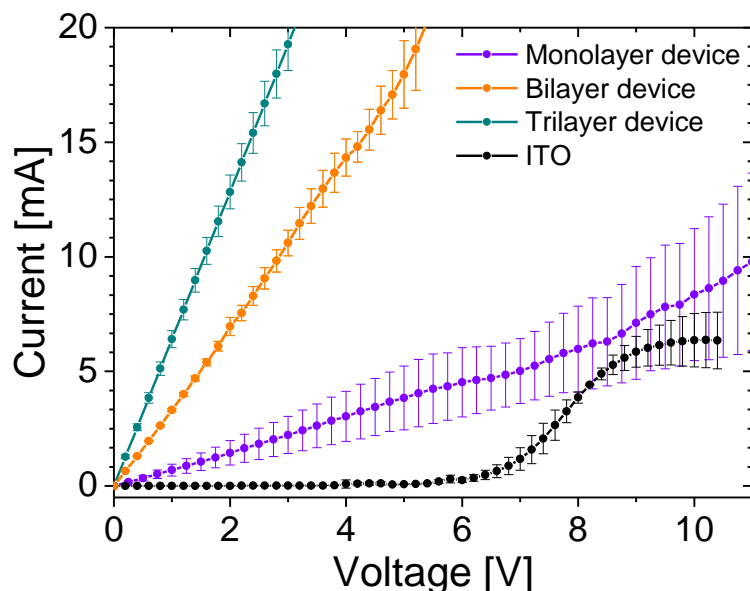
**Abbildung 50:** a) Skizze des Bauelementkonzepts (Querschnitt), b) Draufsicht auf das Bauelement mit den Ringkontakten aus Gold und Aluminiumkathoden, c) schematisches Bänderdiagramm des Bauelements mit einer ITO- bzw. Graphenelektrode.

Das poly-TPD wird jedoch nicht unter einer Schutzatmosphäre ausgeheizt, sondern für eine Stunde unter Raumtemperatur getrocknet. So können mögliche Lösemittelrückstände verdampfen. Für die aktive Schicht werden CdSe/CdS-(Core/Shell-) QDs mit einem Durchmesser von 4 nm und einer Hülle aus 6 Monolagen CdS verwendet. Die QDs wurden nach Chen et al.<sup>116</sup> mit einer geringfügigen Anpassung synthetisiert (s. Kapitel 4.2.2) und weisen eine Zinkblende-Struktur auf. Die CdSe/CdS-QDs sind mit einer Konzentration von 25 mg/ml in Toluol dispergiert. Zur Stabilisierung der Dispersion sind die QDs mit Ölsäure-Liganden versehen. Die Dispersion wurde für diese Arbeit von der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. H. V. Demir von der Bilkent University (Türkei) zur Verfügung gestellt. Für die aktive Schicht der Bauelemente werden die bereitgestellten QDs mit 100 upm für 5 Sekunden auf dem Substrat verteilt und anschließend für 60 Sekunden auf 2000 upm beschleunigt. Um das Bauelementkonzept so einfach wie möglich zu halten, wird für diese Bauelemente auf eine Elektronenhilfschicht aus ZnO, wie sie aus der Literatur bekannt ist, verzichtet.<sup>61,63,82</sup> Abschließend werden 200 nm dicke Aluminiumkontakte thermisch aufgedampft. Die Bauelemente werden im Folgenden ohne Verkapselung unter Raumtemperatur vermessen.

## 6.4. Elektrische und optische Charakterisierung der QD-LEDs

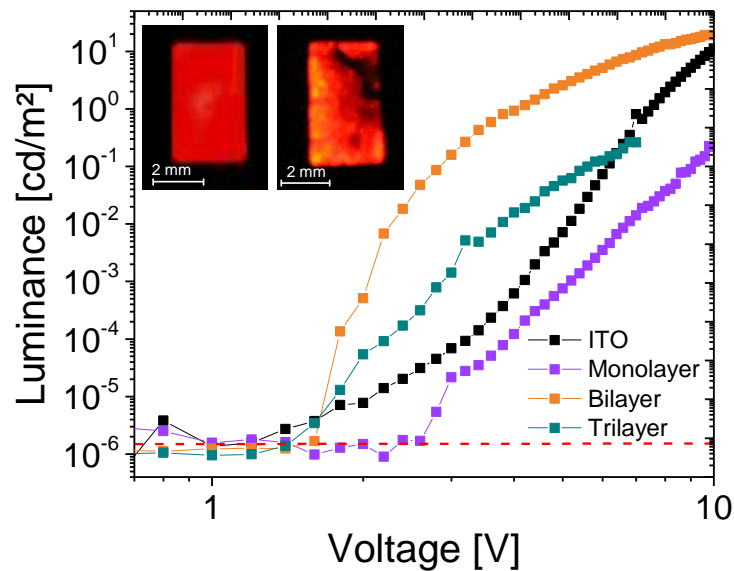
Die prozessierten QD-LEDs wurden auf ihre elektrischen und optischen Eigenschaften hin untersucht. Zur elektrischen Charakterisierung wurden Strom-Spannungs-Leistungs-Messungen durchgeführt. Um Informationen über die optischen Eigenschaften zu erhalten, wurde die Elektrolumineszenz (EL) der Bauelemente vermessen.

Während der Strom-Spannungs- (IU-) Messungen, die mit einem SourceMeter 2601 der Firma *Keithley* durchgeführt wurden, wurde simultan mit einer Si-Photodiode (818-UV) der Firma *Newport* die Leistung aufgenommen. Über ein *LabVIEW*-Programm werden die Messungen gesteuert. Es wurde jeweils die Spannung angelegt und in 0,2 V-Schritten erhöht, während der Strom gemessen wurde. Die aus diesen Messungen resultierenden typischen IU-Kennlinien für auf Mono- (lila), Bi- (orange) und Trilagen (grün) basierte Bauelemente sind in Abbildung 51 zu sehen. Das auf einer ITO-Elektrode basierende Referenzbauelement (schwarz) ist zum Vergleich ebenfalls dargestellt. Es wurde jeweils über drei hintereinander folgende Messungen an einer QD-LED gemittelt. Die IU-Kennlinie der QD-LED mit einer ITO-Elektrode weist ein nichtlineares Verhalten auf, die QD-LEDs mit Graphenelektroden hingegen weisen ein lineares IU-Verhalten auf. Mit zunehmender Anzahl an Graphenlagen nimmt die Steigung der IU-Kennlinien zu, woraus sich schließen lässt, dass die Anzahl der Kurzschlüsse in den Bauelementen zunimmt. Dies kann in der Zunahme der Rauheit begründet sein. Da alle nachfolgenden Schichten auf das Graphen per Schleuderbeschichtung aufgebracht werden, können sich die Materialien z.B. an Falten oder Unebenheiten aufstauen. So kann es an einigen Stellen zu vorkommen, dass das Graphen nicht vollständig mit den folgenden Materialien (PEDOT:PSS und poly-TPD) und den QDs bedeckt ist. Wenn anschließend die Al-Elektroden aufgebracht werden, ist das Aluminium an den nicht bedeckten Stellen im direkten Kontakt mit dem Graphen. Dies führt zu Kurzschlüssen in den Bauelementen. Aus diesen Messungen geht jedoch noch nicht hervor, ob die QD-LEDs auch Licht emittieren.



**Abbildung 51:** IU-Kennlinien für QD-LEDs basierend auf einer Mono- (lila), Bi- (orange) und Trilagen- (grün) Graphen als transparente Elektrode im Vergleich zur ITO-basierten Referenz (schwarz).

In Abbildung 52 ist die Leuchtdichte als Funktion der angelegten Spannung doppelloarithmisch aufgetragen. Dabei wurde jede Messung drei Mal durchgeführt und gemittelt. Die orange gestrichelte Linie stellt das Rauschlevel der Intensitätsmessung dar. Es ist zu erkennen, dass die Spannung, bei der eine erste Emission auftritt, mit zunehmender Anzahl an Graphenlagen abnimmt. Für das Monolagenbauelement liegt diese Spannung bei ca. 2,6 V. Dieser Wert liegt über dem Wert der ITO-Referenz mit 1,8 bis 2 V. Durch eine weitere Graphenlage (Bilagen) kann diese Spannung auf 1,8 V reduziert werden, was mit der Referenz vergleichbar ist. Die Reduzierung der Spannung, bei der eine erste Emission auftritt, von einer Mono- zu einer Bilagenbauweise kann dem geringeren Schichtwiderstand zugeschrieben werden. Somit wird die Querleitfähigkeit verbessert und der Strom kann besser vom Rand der Graphenelektrode (wo diese kontaktiert wird) zu der Stelle transportiert werden, an sich die Al-Elektrode befindet. Dieses Verhalten konnte bereits in der Literatur für graphenbasierte OLEDs beobachtet werden.<sup>85</sup> Für Spannungen  $< 10$  V beträgt die Leuchtdichte des Bilagenbauelements  $20 \text{ cd/m}^2$ . Diese ist bei vergleichbaren Spannungen höher als die Leuchtdichte für die ITO-Referenz ( $10 \text{ cd/m}^2$ ). Das Mono- ( $0,23 \text{ cd/m}^2$ ) und das Trilagenbauelement ( $0,3 \text{ cd/m}^2$ ) weisen die geringsten Leuchtdichten auf.



**Abbildung 52:** Leuchtdichte als Funktion der angelegten Spannung für QD-LEDs mit einer Mono- (lila), Bi- (orange) und Trilagen- (grün) Graphenelektrode im Vergleich zu einer ITO-basierten Referenz (schwarz). Inset: Typische Aufnahmen der leuchtenden QD-LEDs mit einer ITO-Elektrode (links) und einer Bilagen-Graphenelektrode (rechts).

In dem Inset in Abbildung 52 ist auf der linken Seite die Emission der ITO-basierten Referenz zu sehen. Im Vergleich dazu ist auf der rechten Seite die Emission eines Bilagenbauelements zu sehen. Es fällt auf, dass es Bereiche gibt, die nur dunkel oder gar nicht leuchten (die unterschiedlichen Farben auf dem Foto von orange und rot sind durch eine Überbelichtung der Kamera zustande gekommen), wohingegen die Referenz eine homogene Emission aufweist. Diese Inhomogenitäten in der Emission können eine Folge der Rauheit der Graphenelektroden sein. Durch das Aufschleudern der Hilfsschichten und der QDs können sich diese an möglichen Falten anstauen und es kommt somit nicht zu einer vollständigen Bedeckung der Elektrode. An den Stellen, an denen keine QDs sind, kann somit keine Emission auftreten. Außerdem kann das Graphen an diesen Stellen im direkten Kontakt mit der Aluminiumelektrode sein, was die Kurzschlüsse in den Bauelementen erklären könnte. Durch die zunehmende Rauheit können lokal hohe elektrische Felder auftreten, die die Lochinjektion in die QDs unterstützen und somit die Leuchtdichte ansteigen lassen. So kann auch die höhere Intensität des Bilagenbauelements erklärt werden. Während der Messung weisen einige kleine Bereiche eine sehr hohe Intensität auf, wie sie z.B. am Rand der QD-LED mit einer Bilagen-graphenelektrode auftreten (s. Inset der Abbildung 52).

## 6. Graphen als transparente Elektrode

---

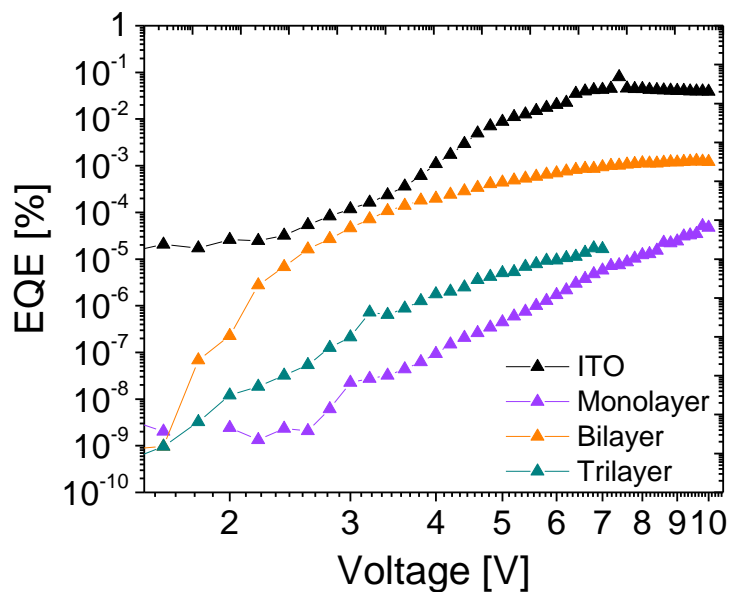
Für das Bauelement mit drei Lagen Graphen liegt die Spannung, bei der eine erste Emission (ca.  $3 \times 10^{-6}$  cd/m<sup>2</sup>) auftritt, im Bereich der ITO-Referenz und des Bilagenbauelements. Diese Spannung konnte somit durch eine weitere Graphenlage nicht weiter reduziert werden. Zusätzlich nimmt die Stabilität des Bauelements bei höheren Spannungen ab, was sich in einer schnellen Degradierung ab 8 V widerspiegelt. Aus diesem Grund wurde diese Messung nur bis 8 V anstatt bis 10 V durchgeführt, um trotzdem mehrere Messungen hintereinander durchführen zu können. Das Trilagenbauelement zeigt außerdem eine geringere Emission als das Bilagenbauelement. Jedoch liegt sie im Bereich zwischen 2 V und 6 V immer noch über der Intensität der ITO-basierten Referenz. Die genaue Ursache für dieses Verhalten konnte nicht abschließend geklärt werden.

Eine mögliche Ursache für dieses Bauelementverhalten könnte die Schichtmorphologie der Elektroden sein. Diese kann ein wichtiger Parameter für das Bauelementverhalten sein, da bekannt ist, dass eine glatte Oberfläche erforderlich ist, um eine homogene QD-Schicht realisieren zu können. Dies ist von besonderer Bedeutung, da Unebenheiten zu Kurzschlüssen in den Bauelementen führen können. Somit kann die zunehmende Schichtrauheit mit zunehmender Anzahl an Graphenlagen in lösungsmittelbasierten QD-LEDs ein größeres Problem darstellen als in OLEDs, die mittels Aufdampfprozessen hergestellt werden. Da bei QD-LEDs sowohl die Hilfsschichten als auch die QDs aus der Flüssigphase aufgebracht werden, beeinflusst die Rauheit der Elektrode die Rauheit der nachfolgenden Schichten und somit auch ihre Qualität. Diese Vermutung wurde bereits in dem Kapitel 6.2.2 durch Rauheitsmessungen bestätigt. Dort konnte gezeigt werden, dass die Rauheit einer Monolagenelektrode durch das Aufbringen der PEDOT:PSS-Lösung von  $S_a = 1,9$  nm auf 3,5 nm ansteigt. Die zunehmende Rauheit einer Monolage mit 1,9 nm auf 3,8 nm für eine Trilage kann die Ursache für die abnehmende und instabile Lichtintensität sein, obwohl der Schichtwiderstand verbessert wurde im Vergleich zur Mono- und Bilage. Dies kann an dem erhöhten Stromfluss durch die Bauelemente liegen, der überwiegend über Kurzschlüsse abfließt und nicht zu einer Rekombination der Ladungsträger in den QDs beiträgt.

Aus den zuvor experimentell bestimmten Messgrößen wie der Intensität und dem Strom kann mit Hilfe der Formel (A9) (s. Anhang A2.11) die EQE berechnet werden. In Abbildung 53 ist die EQE als Funktion der Spannung dargestellt. Es wird deutlich, dass auch die Effizienz durch die Rauheit negativ beeinflusst wird. Zum Vergleich ist wie-



der die ITO-Referenz in schwarz dargestellt. Diese weist eine maximale EQE von 0,07 % und eine Leuchtdichte von  $10 \text{ cd/m}^2$  auf. Alle graphenbasierten Bauelemente weisen eine im Vergleich zur ITO-Referenz geringere EQE auf. Die EQE des Monolagenbauelements ist drei Größenordnungen geringer als die der Referenz. Das hellste graphenbasierte Bauelement (Bilage) weist auch die höchste EQE auf, welche mit  $2 \times 10^{-3} \%$  aber immer noch über eine Größenordnung unter der Referenz liegt. Das Trilagenbauelement weist bis ca. 7 V mit  $2,6 \times 10^{-5} \%$  eine höhere EQE auf als das mit einer Monolage. Bei höheren Spannungen hingegen nimmt die EQE des Monolagenbauelements weiter zu ( $8 \times 10^{-5} \%$ ). Die maximalen EQEs der beiden Bauelemente liegen jedoch in derselben Größenordnung. Die geringen Effizienzen der graphenbasierten Bauelemente können durch die morphologiebedingten Kurzschlüsse hervorgerufen werden, welche aus den IU-Kennlinien hervorgehen.

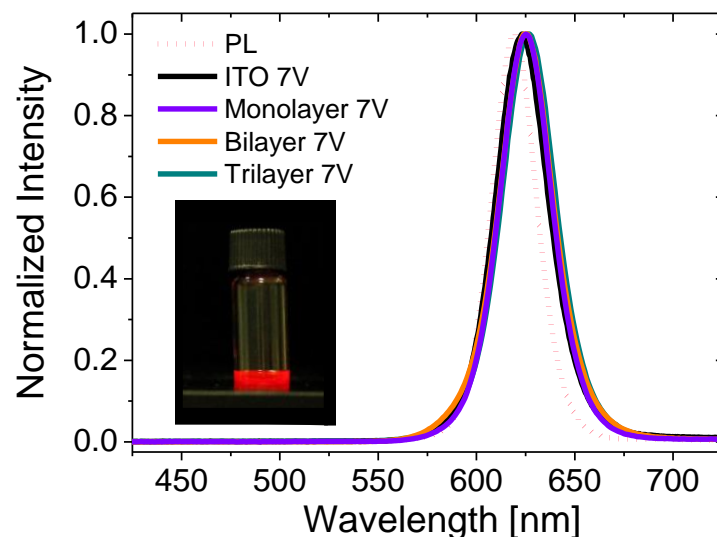


**Abbildung 53:** Externe Quanteneffizienz als Funktion der Spannung für ein Mono- (lila), Bi- (orange) und Trilagen- (grün) Bauelement. Im Vergleich dazu ist die ITO-Referenz (schwarz) gezeigt.

Um auszuschließen, dass die Anzahl der Graphenlagen einen Einfluss auf das Leistungsverhalten (Emissionsfarbe) hat, wurden EL-Spektren der jeweiligen Bauelemente bei 7 V aufgenommen. Zum Vergleich dazu sind in Abbildung 54 das PL-Spektrum der QDs und die EL-Spektren der Bauelemente normiert dargestellt. Für die PL-Spektroskopie wurde ein Helium-Cadmium-Laser (*Kimmon IK5451R-E*) mit einer Emissionswellenlänge von 442 nm verwendet. Die Spektren wurden mit einer stickstoffgekühlten CCD (ladungsgekoppeltes Bauteil, *engl.* Charge-coupled device) Kamera (*Sym-*

## 6. Graphen als transparente Elektrode

phony) in Kombination mit einem Spektrometer von *HORIBA Jobin Yvon* aufgenommen. Die PL ist bei 619 nm zentriert. Es ist zu erkennen, dass das EL-Spektrum der ITO-Referenz um 623 nm zentriert ist. Die Spektren der graphenbasierten QD-LEDs sind bei 625 nm für die Mono- und Bilagen-QD-LEDs und für die Trilagen-QD-LED bei 626 nm zentriert. Alle Spektren weisen eine für QDs typische schmale Halbwertsbreite von 31 nm auf.<sup>79,218,238,302,303</sup> Es tritt ein geringer Unterschied zwischen den graphenbasierten Bauelementen und der ITO-Referenz auf. Die Spektren der graphenbasierten QD-LEDs sind zwischen 2 und 3 nm zu längeren Wellenlängen hin verschoben im Vergleich zu der ITO-Referenz. Daraus kann geschlossen werden, dass das Elektrodenmaterial in diesem Fall einen geringen Einfluss auf das Emissionsverhalten der Bauelemente hat. Es ist aber kein Einfluss durch die Anzahl der Graphenlagen auf die Form der Spektren ersichtlich. Keines der Bauelemente weist eine Emission des poly-TPDs im blauen Wellenlängenbereich auf, was ein Hinweis auf eine schlechte Injektion wäre. Zwischen dem PL-Spektrum und den EL-Spektren ist eine Rotverschiebung von 4 nm für die ITO-Referenz und bis zu 7 nm für die graphenbasierten QD-LEDs zu erkennen. Diese kann durch starke elektrische Felder im Betrieb<sup>304</sup>, einen Energietransfer von kleineren zu größeren QDs<sup>305</sup>, eine geringere Injektionsbarriere in größeren Kristallen<sup>304</sup> oder durch lokale Erwärmung<sup>38</sup> hervorgerufen werden.



**Abbildung 54:** PL-Spektrum der QDs (rote gestrichelte Linie) und EL-Spektren der verschiedenen Bauelemente (ITO-Referenz schwarze Linie, Monolagen-QD-LED lila Linie, Bilagen-QD-LED orangefarbene Linie, Trilagen-QD-LED grüne Linie) bei jeweils 7 V. Auf dem Foto ist die QD-Dispersion in Toluol unter UV-Beleuchtung zu sehen.

# Kapitel 7

## CuInS<sub>2</sub>/ZnS-QDs für lichtemittierende Bauelemente

Die Rekordwerte für Helligkeit und EQE bei QD-LEDs, die bis zum jetzigen Zeitpunkt erreicht werden konnten, liegen bei 20,5 % EQE<sup>61</sup> und mehr als 200 000 cd/m<sup>2</sup> für die Helligkeit<sup>64</sup>. Diese effizienten und hellen Bauelemente basieren jedoch alle auf cadmiumhaltigen QDs. Diese gelten als toxisch und umweltschädlich<sup>151,306</sup> und sind daher in der Europäischen Union verboten. Aus diesem Grund wird immer mehr nach Cd-freien Alternativen gesucht und geforscht. Für die blaue Emission (390 bis 440 nm) können beispielsweise ZnSe/ZnS-QDs mit einer PL-QY von 60 % synthetisiert werden.<sup>97,307</sup> Bauelemente auf Basis von ZnSe/ZnS erreichen Effizienzen von 0,51 cd/A und Helligkeiten von bis zu 1200 cd/m.<sup>307</sup> Für die grüne Emission (von 500 bis 530 nm)<sup>94,95</sup> stehen InP/ZnSeS-QDs mit einer PL-QY von bis zu 80 %<sup>95</sup> als Alternative zu Cd-basierten QDs zur Verfügung. Lichtemittierende Bauelemente basierend auf InP/ZnSeS erzielen Effizienzen von bis zu 4,44 cd/A und Helligkeiten von mehr als 10 000 cd/m<sup>2</sup>.<sup>93</sup>

Für den roten Wellenlängenbereich gibt es erste Veröffentlichungen mit CuInS<sub>2</sub>/ZnS-QDs (CIS) als aktivem Material<sup>50,100,104,308</sup>, welches als weniger toxisch gilt verglichen mit Cd-basierten QDs.<sup>306</sup> Diese QDs weisen eine QY von mehr als 80 % auf<sup>103</sup> und sind somit eine vielversprechende Alternative zu cadmiumbasierten QDs. Die Effizienz und die Helligkeiten, die mit diesen QDs als Emmitter bis heute erzielt wurden, liegen bei 7,3 %<sup>100</sup> und 8735 cd/m<sup>2</sup>.<sup>308</sup> Es gibt bereits erste weiße CIS-basierte QD-LEDs, bestehend aus einer aktiven Schicht aus einer CIS/ZnS-QD-Schicht gefolgt von einer Schicht aus CdZnS/ZnS-QDs.<sup>106</sup> Diese QD-LEDs weisen Effizienzen von bis zu 0,6 % und Helligkeiten von bis zu 786 cd/m<sup>2</sup> auf.<sup>106</sup>

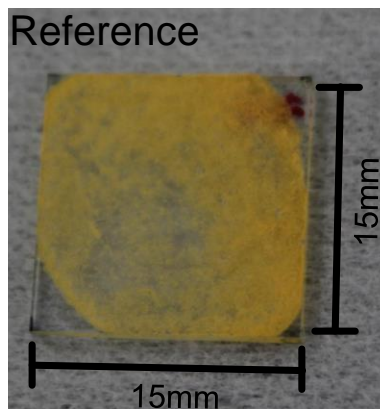
In diesem Kapitel werden die Eigenschaften und Funktionsweise der CIS/ZnS-QDs vorgestellt und diskutiert. Weiterhin werden monochrome Bauelemente basierend auf CIS/ZnS-QDs entwickelt und charakterisiert. Dabei wird die Präparation der Dispersion genauer vorgestellt. Anschließend werden Weißlicht emittierende QD-LEDs auf Basis von CIS/ZnS-QDs in Kombination mit blauen QDs vorgestellt. Das Besondere an den weißen QD-LEDs ist, dass die Farbtemperatur und der Farbwiedergabewert-Index (*engl.* color rendering index, CRI) durch die Variation des Mischungsverhältnisses von CIS/ZnS und blauen QDs eingestellt werden kann.

# 7.1 Präparation der CIS/ZnS-Dispersionen

Prinzipiell können die CIS/ZnS-QDs in dem gleichen Bauelementdesign wie die Cd-haltigen QDs verwendet werden. Bedingt durch die Synthese der CIS/ZnS-QDs enthält die fertige QD-Dispersion einen hohen Anteil an organischen Ketten. Diese dienen während der Synthese als Schwefel-Precursor und nach der Synthese als stabilisierende Liganden. Üblicherweise werden Dodecanthiol (DDT) oder Oktanthiol (OTT) als Schwefelquelle bzw. Ligand verwendet. Nach der Synthese wird die QD-Dispersion zwischen drei- und fünfmal gewaschen, um die überschüssigen organischen Reste zu entfernen.

In Abbildung 55 ist eine QD-Schicht auf einem ITO-Substrat zu sehen. Die Aufschleuderparameter für die QD-Schicht können im Anhang A1.4 der Tabelle A1.2 entnommen werden. Diese wurde aus einer unbehandelten Dispersion angefertigt. Unbehandelt bedeutete in diesem Fall, dass die Dispersion nach der Synthese dreimal mit Ethanol gewaschen und dann nicht weiter verändert wurde. Es bildete sich durch das Aufschleudern eine dicke, inhomogene und trübe Schicht, die so für die Anwendung in einem Bauelement nicht geeignet ist. Um eine homogene Schichtbildung für transparente Schichten zu erzielen, wie sie für die Bauelemente notwendig ist, wurde in dieser Arbeit ein für diese QDs geeigneter Waschprozess entwickelt. Für den Waschprozess

wird die QD-Dispersion mit einem zweiten Lösungsmittel (Fällungsmittel) vermengt und anschließend zentrifugiert, um eine Trennung der QDs und der überschüssigen Liganden herbeizuführen.



**Abbildung 55:** Aufnahme einer QD-Schicht, die durch das Aufschleudern einer unbehandelten Dispersion entstand.

Die CIS/ZnS-QDs liegen nach der Synthese in einer unpolaren Hexandispersion vor. Um die überschüssigen Liganden zu entfernen, müssen die QDs mit einem Lösungsmittel orthogonaler Polarität (in diesem Fall polar) ausgefällt werden. Die Polarität eines Lösungsmittels wird mittels des empirischen  $E_t(30)$ -Werts angegeben. Dieser Wert wird mittels der solvatochromatischen Methode bestimmt. Bei dieser Methode wird mittels UV-Vis-Spektroskopie die Polarität eines Lösungsmittels im Verhältnis zu einem Farbstoff bestimmt, der als Referenz fungiert. Dabei wird die Veränderung des Absorptionsbandes des Farbstoffes Pyridinium-*N*-Phenolat-Betain in unterschiedlich polaren Lösungsmitteln als Grundlage herangezogen.<sup>309</sup> Bei diesem Farbstoff tritt mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels eine Blauverschiebung des Absorptionsspektrums auf. Diese Verschiebung kommt durch die Absenkung des Grundzustandes des Farbstoffes in Kombination mit einem polaren Lösungsmittel.<sup>309</sup> Somit beschreibt der  $E_t(30)$ -Wert die Übergangsenergie der Zustände. In der nachfolgenden Tabelle 3 sind verschiedene Lösungsmittel mit den dazugehörigen  $E_t(30)$ -Werten aufgelistet. Dabei gilt, dass sich Lösungsmittel mit ähnlichen  $E_t(30)$ -Werten gut mischen lassen. Je weiter die Werte auseinanderliegen, desto weniger lassen sie sich vermischen.

Die  $E_t(30)$ -Werte von Hexan und *n*-Dodecan liegen nah bei einander. Es wird hier der Wert von *n*-Dodecan herangezogen, da der genaue Wert für Dodecanthiol nicht bekannt ist. Durch die zusätzliche Schwefelkette, die das Thiol ausmacht, wird der Komplex polarer. Somit wird ein Wert angenommen, der größer ist als 31,1 kcal/mol. Für

## 7. CuInS<sub>2</sub>/ZnS-QDs für lichtemittierende Bauelemente

einen geeigneten Waschprozess muss demnach ein Lösungsmittel mit einem höheren  $E_t(30)$ -Wert (polares Lösungsmittel) als dem von Hexan verwendet werden, damit es als Fällungsmittel fungieren kann. Dabei ist zu beachten, dass der Wert auch nicht zu hoch sein darf, da sonst die Liganden nicht in das andere Lösungsmittel übergehen und die beiden Lösungsmittel sich nicht vermischen können.

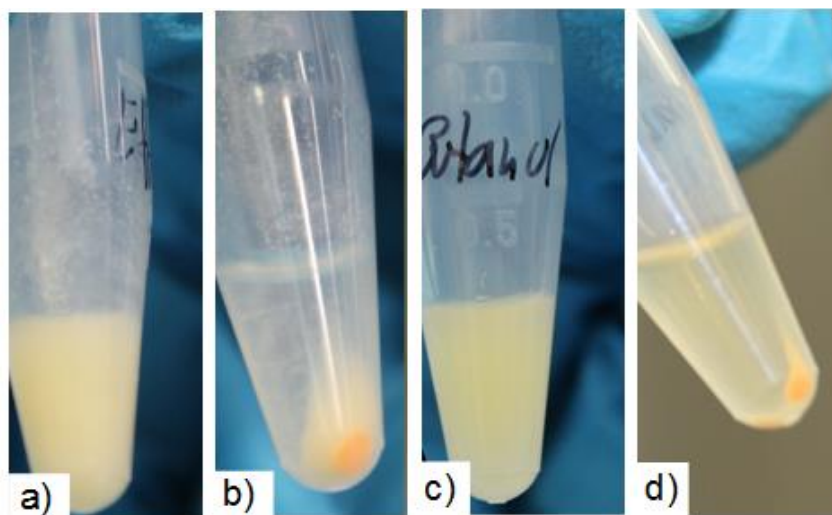
**Tabelle 3:** Übersicht über  $E_t(30)$ -Werte verschiedener Lösungsmittel nach Reichardt et al.<sup>309</sup>

Lösungsmittel	$E_t(30)$ -Wert [kcal/mol]
Hexan	31
n-Dodecan	31,1
Chloroform	39,1
Aceton	42,2
1-Butanol	49,7
Ethanol	51,9
Methanol	55,4
Wasser	63,1

Es wurden Waschversuche mit in der Tabelle 3 aufgeführten Lösungsmitteln durchgeführt, mit Ausnahme von Wasser. Die  $E_t(30)$ -Werte von Chloroform und Aceton liegen nahe an dem von Hexan und n-Dodecan. Aus diesem Grund eignen sich diese Lösungsmittel nicht für einen Waschprozess einer QD-Dispersion in Hexan, wie sie hier verwendet wird.

Direkt nach der Synthese werden die QDs mit Ethanol gewaschen. Aus diesem Grund kann davon ausgegangen werden, dass die  $E_t(30)$ -Werte von Hexan und Ethanol weit genug auseinander liegen, dass Ethanol als Fällungsmittel verwendet werden kann. Die QD-Dispersion wird somit vor der Bauelementprozessierung erneut mit Ethanol gewaschen. Parallel wird 1-Butanol für einen Waschprozess verwendet. Nach Zugabe des Lösungsmittels wird das jeweilige Gemisch trüb. Dies geht auch aus der Abbildung 56 a) für Ethanol und c) für Butanol hervor. Die Trübung kann ein Hinweis auf eine Trennung der QDs von dem Lösungsmittel sein. Nach dem Zentrifugieren für 8 Minuten bei 4000 upm setzen sich die QDs am Boden des Zentrifugierröhrchens ab und in dem klaren (Abbildung 56 b)) bis leicht orangefarbenen (Abbildung 56 d)) Überstand befinden sich unter anderem die überschüssigen Liganden. Die Orangefärbung

deutet auf einen geringen Anteil QDs hin, die bei dem Zentrifugieren nicht ausgefallen sind.



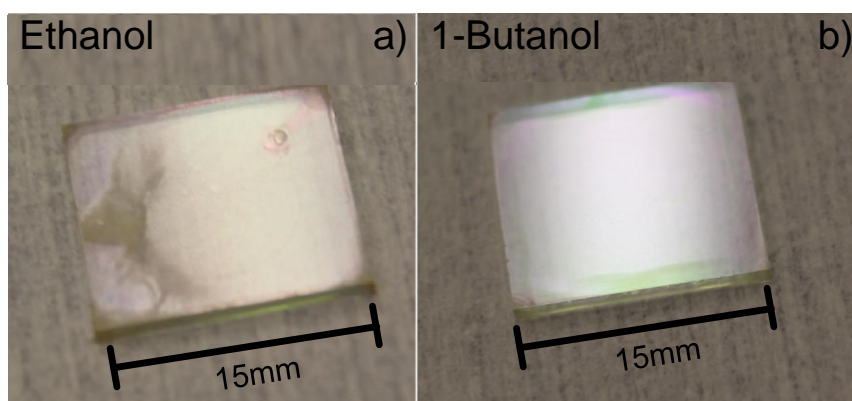
**Abbildung 56:** CIS/ZnS-QD-Dispersion mit a) Ethanol als Fällungsmittel, b) nach dem Zentrifugieren von a) (8 Minuten, 4000 upm), c) mit Butanol als Fällungsmittel und d) nach dem Zentrifugieren von c) (8 Minuten, 4000 upm).

Mittels UV-Bestrahlung des klaren Überstands kann kontrolliert werden, ob sich noch QDs in dem Überstand befinden. Leuchtet dieser in der Farbe der QDs (orange-rot), sind noch QDs vorhanden. Diese können durch eine erneute Zugabe von Ethanol oder 1-Butanol und ein zusätzliches Zentrifugieren zum Ausfallen gebracht werden. Die QDs werden nach dem Abschütten des Überstandes unter Raumatmosphäre getrocknet und anschließend in der entsprechenden Menge Hexan wieder dispergiert. Dieser Vorgang wird insgesamt dreimal durchgeführt. Bei dem Waschen mit Ethanol fallen einige Liganden mit aus und bleiben nach dem Abschütten des Lösungsmittels auf den QDs zurück. Dies ist an einer durchsichtigen, gelartigen Ablagerung über den QDs zu erkennen. Bei dem Waschvorgang mit 1-Butanol kann ein solches Verhalten nicht beobachtet werden.

Um zu überprüfen, ob die zusätzlichen Waschprozesse einen Einfluss auf die Schichtbildung haben, wird jeweils eine Schicht per Schleuderbeschichtung auf ITO-Substrate aufgebracht. Die Aufschleuderparameter können aus der Tabelle A1.2 aus dem Anhang A1.4 entnommen werden. In Abbildung 57 a) ist eine Schicht aus dem ethanolbasierten Waschprozess und in Abbildung 57 b) aus dem butanolbasierten Waschprozess gezeigt. Es fällt auf, dass beide Schichten homogener und nicht mehr trüb aussehen verglichen mit der Referenz aus Abbildung 55. Die Schicht aus einer mit Ethanol be-

## 7. CuInS<sub>2</sub>/ZnS-QDs für lichtemittierende Bauelemente

handelten Dispersion weist jedoch mehr Inhomogenitäten auf als die mit 1-Butanol. Außerdem kann mit der mit 1-Butanol behandelten Dispersion eine bessere Bedeckung des Substrates erzielt werden. Die Inhomogenitäten können durch die Liganden verursacht werden, die sich beim Waschen auf den QDs abgesetzt haben. Daraus lässt sich schließen, dass 1-Butanol ein geeignetes Lösungsmittel für den Waschvorgang einer CIS/ZnS-Dispersion mit DDT-Liganden ist. Im Weiteren wird der genaue Waschvorgang mit 1-Butanol vorgestellt.



**Abbildung 57:** ITO-Substrate mit a) einer QD-Schicht aus einer mit Ethanol und b) aus einer mit Butanol gewaschenen Dispersion.

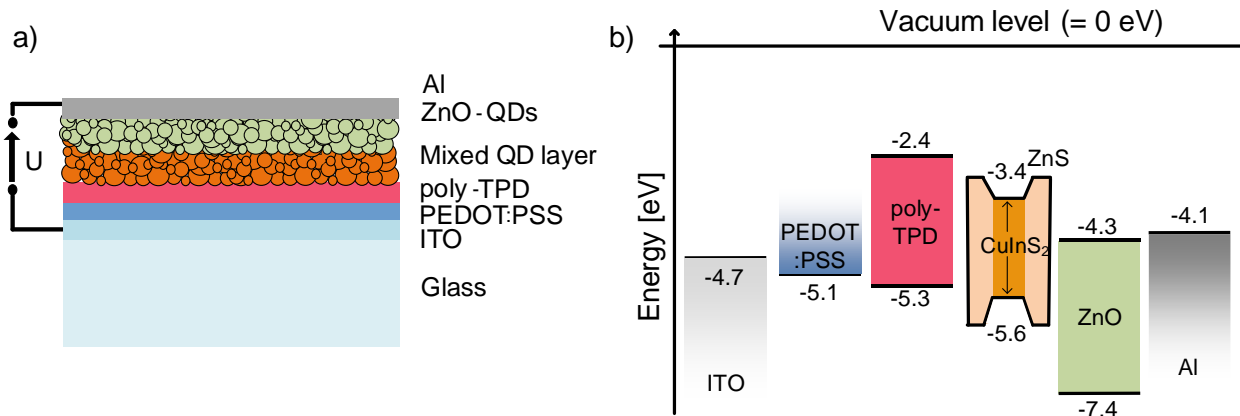
Zu der QD-Dispersion wird 1-Butanol in einem Verhältnis von 12:1 (Butanol:Dispersion) hinzugefügt. Da in den Vorversuchen der Überstand nach dem Zentrifugieren noch eine Orangefärbung aufwies, wurden die Zeit und die Geschwindigkeit erhöht. Das Gemisch wird mit 9000 upm für 10 Minuten zentrifugiert. Durch diesen Prozess setzen sich die QDs am Boden des Zentrifugierröhrchens ab und ein klares Lösungsmittelgemisch aus Hexan, 1-Butanol und den überschüssigen Liganden befindet sich im Überstand. Das Gemisch wird abdekantiert und die QDs bleiben am Boden des Röhrchens zurück. Der Ablauf dieses Waschvorgangs kann für jegliche CIS-Dispersion in Hexan oder Toluol angewendet werden, unabhängig von der Art der Liganden. Da sich jede neue CIS-basierte QD-Dispersion bei dem Waschen anders verhält, muss der Waschvorgang im Hinblick auf die Zentrifugiergeschwindigkeit und die Menge an 1-Butanol angepasst werden. Die Geschwindigkeit sollte dabei zwischen 5000 und 10 000 upm variiert werden. Die Menge an Butanol liegt zwischen 1 ml und 1,5 ml pro 100 µl Dispersion. Fallen die QDs bei dem Waschvorgang nicht aus, sollten die Geschwindigkeit und die Menge an Butanol schrittweise erhöht werden, bis die QD ausfallen und der Überstand klar wird.



## 7.2 Charakterisierung CIS-basierter QD-LEDs

Nach dem Waschprozess der QD-Dispersion werden die CIS/ZnS-QDs in einen Bauelementaufbau eingebettet, welcher identisch ist zu demjenigen der Cd-basierten QD-LEDs. Der Aufbau besteht aus einer transparenten ITO-Anode, gefolgt von PEDOT:PSS und poly-TDP als Lochhilfsschichten. Im Anschluss werden die QDs mittels Schleuderbeschichtung aufgebracht. Da für die Cd-basierten QD-LEDs bereits ein positiver Einfluss von ZnO-NK nachgewiesen werden konnte, wird im Weiteren auch der Einfluss von ZnO-NK auf CIS-basierte QD-LEDs untersucht. Dafür werden CIS/ZnS-QD-LEDs ohne und mit einer ZnO-Hilfsschicht prozessiert. Die ZnO-NK werden aus einer Ethanoldispersion mit einer Konzentration von 30 mg/ml aufgebracht. Die hier verwendeten ZnO-NK UDE wurden von S. Daumann synthetisiert und zur Verfügung gestellt. Zum Vergleich, ob verschiedene ZnO-Hilfsschichten unterschiedliche Einflüsse auf CIS/ZnS-basierte QD-LEDs haben, wird das ZnO-NA verwendet. Die Prozessparameter für die jeweiligen Schichten können dem Anhang A1.6 entnommen werden. Für das Aufbringen der CIS/ZnS-QDs werden dieselben Parameter wie für die Cd-basierten QDs verwendet. Die resultierenden Schichten sind ca. 20 nm dick. In dem Anhang A2.3 wird die Bestimmung der Schichtdicken erläutert. Der Aufbau ist in Abbildung 58 a) mit ZnO beispielhaft gezeigt. Das dazugehörige schematische Energiediagramm ist in Abbildung 58 b) zu sehen. Für die Elektroden wurden Werte aus der Literatur herangezogen.<sup>43,63</sup> Die energetische Lage des HOMOs des PEDOT:PSS und des Valenzbandes der CIS/ZnS-QDs wurde mittels PESA bestimmt. Für das poly-TPD von *Solaris Chem Inc.* und das ZnO von der *Nanograde AG* wurde auf die Angaben der Hersteller zurückgegriffen.

## 7. CuInS<sub>2</sub>/ZnS-QDs für lichtemittierende Bauelemente



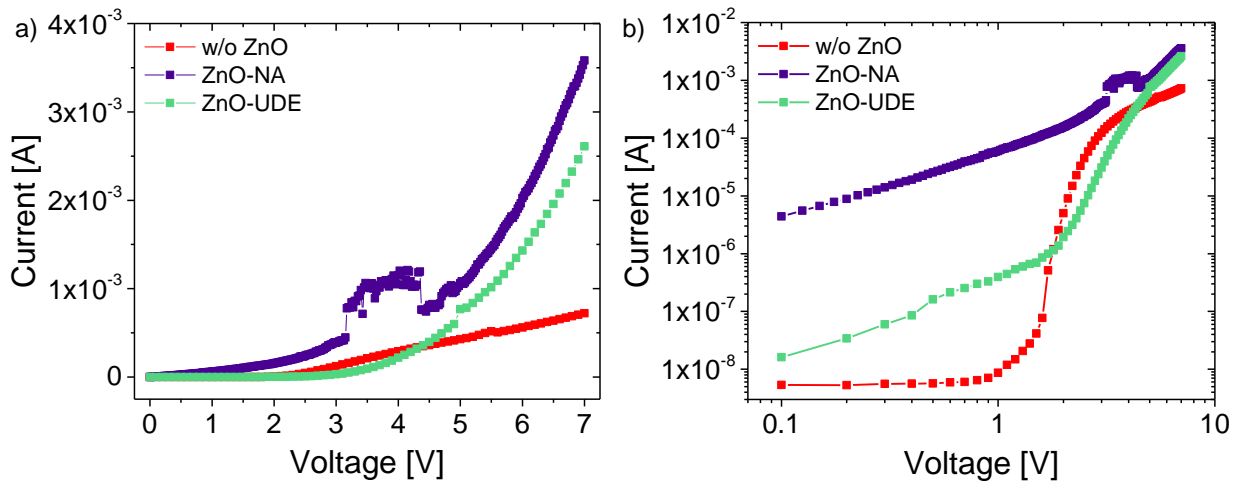
**Abbildung 58:** a) Beispielhafter Aufbau und b) schematisches Energiediagramm einer CIS-basierten QD-LED. Für die QDs wurden die Werte für den Kern und nicht für das Hüllmaterial angegeben.

Als Referenz werden Bauelemente ohne eine ZnO-Schicht prozessiert. Beide Bauelementtypen werden im Anschluss auf ihre elektrischen und optischen Eigenschaften hin untersucht und miteinander verglichen.

In Abbildung 59 sind exemplarisch IU-Kennlinien der Bauelemente ohne und mit verschiedenen ZnO-Hilfsschichten dargestellt. Die IU-Kennlinien weisen sowohl ohne als auch mit dem ZnO einen für QD-LEDs typischen nichtlinearen Verlauf auf (vgl. Abbildung 59 a)). Es fällt auf, dass die IU-Kennlinie für die QD-LED mit dem ZnO-NA Unregelmäßigkeiten in dem Spannungsbereich zwischen 3 und 4 V aufweist. Dieses Verhalten tritt jedoch nicht für alle QD-LEDs mit ZnO auf und ist nicht reproduzierbar. Die Ursache für dieses Verhalten ist noch nicht geklärt. Der Strom, der durch die QD-LEDs fließt, ist für die beiden QD-LEDs mit ZnO höher als für die QD-LED ohne ZnO-Hilfsschicht.

Werden die IU-Kennlinien logarithmisch als Funktion der Spannung (Abbildung 59 b)) aufgetragen, so fällt auf, dass die IU-Kennlinien für die verschiedenen Bauelemente jeweils grob in Bereiche eingeteilt werden können. Für die QD-LEDs ohne eine ZnO-Hilfsschicht liegt der erste Bereich zwischen 0 und 1 V. In diesem Bereich ist es auffällig, dass der Stromfluss sehr gering ist. Dies weist darauf hin, dass in diesem Bereich nahezu keine Ladungsträgerinjektion möglich ist. Da die Austrittsarbeit der Al-Elektrode mit ca. 4,1 eV höher ist als die der CIS/ZnS-QDs mit 3,4 eV, bildet sich beim Kontakt der beiden Materialien möglicherweise kein ohmscher Kontakt aus. Beim Anlegen einer Spannung fließt erst ein Strom, wenn die Elektronen genügend Energie besitzen, um die Barriere zu überwinden. Der Strom am Kontakt ist in diesem Fall injekti-

onlimitiert. Somit könnte es im Fall der CIS/ZnS-QDs ohne ZnO sein, dass erst ab einer Spannung von ca. 1 V die Elektronen ausreichend Energie haben, um die Barriere zu überwinden. In diesem zweiten Bereich zwischen ca. 1 und 3 V wird eine erste Ladungsträgerinjektion möglich und der Stromfluss steigt an. In dem dritten Bereich zwischen ca. 3 und 7 V ist der Strom proportional zu  $U^2$ , was ein Hinweis auf einen raumladungsbegrenzten Stromtransport ist.<sup>254,255</sup>



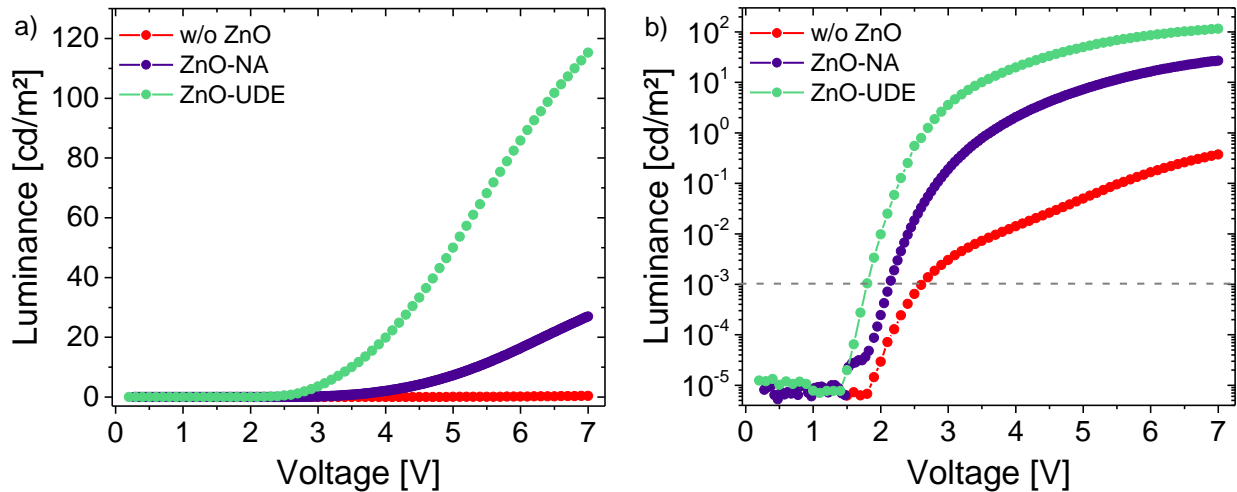
**Abbildung 59:** IU-Kennlinien von QD-LEDs ohne und mit verschiedenen ZnO-Hilfsschichten in a) linearer und b) logarithmischer Darstellung.

Werden die QD-LEDs mit den zusätzlichen ZnO-NK-Schichten versehen, hat dies einen Einfluss auf das IU-Verhalten der Bauelemente (s. Abbildung 59). Durch das Einbringen der zusätzlichen Elektronenhilfsschicht konnte der Stromfluss durch die Bauelemente gesteigert werden. Aus der doppellogarithmischen Auftragung in Abbildung 59 b) wird deutlich, dass durch das ZnO-UDE bereits im geringen Spannungsbereich ( $< 2$  V) eine Stromerhöhung von bis zu ca. zwei Größenordnungen und durch das ZnO-NA sogar eine Stromerhöhung von bis zu vier Größenordnungen hervorgerufen wird. Dies kann ein Hinweis auf eine erhöhte Anzahl an Majoritäten sein. Durch das ZnO, welches jetzt im direkten Kontakt mit der Al-Elektrode ist, bildet sich aufgrund der Austrittsarbeit der beiden Materialien (ZnO und Al) ein ohmscher Kontakt aus. Die Injektion der Elektronen von der Al-Elektrode in die ZnO-NK erfolgt bereits bei geringen Spannungen, da der Stromfluss für diese Bauelemente höher ist als für die QD-LED ohne ZnO. In diesem Bereich zeigen die IU-Kennlinien ein ohmsches Verhalten (ca.  $I \propto U^{1,2-1,5}$ ).<sup>209,212</sup> Ab einer Spannung von ca. 2 V steigt der Strom für das Bauelement mit dem ZnO-UDE, was auf Injektion der Minoritäten schließen lässt. Bei den IU-Kennlinien für die QD-LEDs mit ZnO treten weniger Bereiche mit verschiedenen Stei-

gungen auf als bei der QD-LED ohne ZnO. Auf die Ursache für den Unterschied zwischen den IU-Kennlinien mit und ohne ZnO wird noch mal näher im Kapitel 7.3 eingegangen.

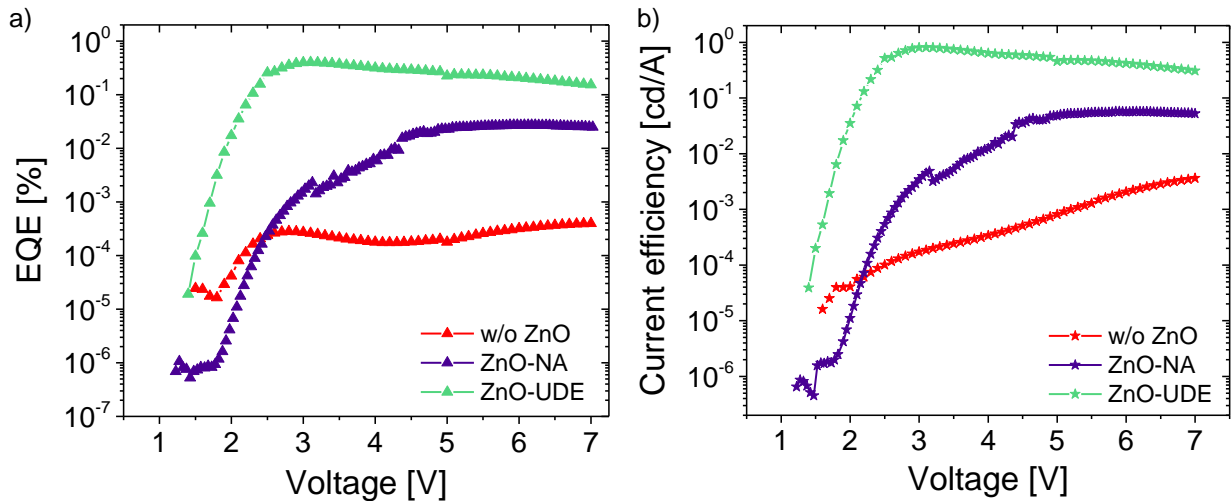
Auch bei der Leuchtdichte der Bauelemente lässt sich in Abbildung 60 ein positiver Einfluss der ZnO-NK erkennen. Sie kann mit Hilfe der ZnO-NK über den gesamten Spannungsbereich gesteigert werden. Die Leuchtdichte wird durch das Einbringen des ZnO-NA von 2,6 cd/m<sup>2</sup> (bei 12 V) auf 27 cd/m<sup>2</sup> erhöht. Durch das ZnO-UDE ist eine weitere Steigerung auf 110 cd/m<sup>2</sup> (bei 7 V) möglich. Die Zunahme der Leuchtdichte kann durch eine Zunahme der Ladungsträgerdichte in den QDs erklärt werden, da der Strom durch die ZnO-Schichten gesteigert werden konnte. Dieses Verhalten wurde bereits bei der Simulation für die QD-LEDs basierend auf CdSe-QDs in Kapitel 5.3 beobachtet und konnte auf eine erhöhte Ladungsträgerdichte in den QDs zurückgeführt werden. Obwohl durch die QD-LED mit dem ZnO-NA ein höherer Strom fließt als durch die QD-LED mit dem ZnO-UDE, weist letztere eine höhere Leuchtdichte auf. Somit tragen nicht alle zusätzlichen Ladungsträger, die bei der QD-LED mit dem ZnO-NA injiziert werden, zur strahlenden Rekombination bei.

Die zusätzliche Elektronenhilfsschicht hat nicht nur einen positiven Einfluss auf die Leuchtdichte der QD-LEDs, sondern auch auf die Spannung, bei der eine erste Emission auftritt (1x10<sup>-3</sup> cd/m<sup>2</sup>). Diese Spannung liegt bei ca. 2,6 V für die QD-LED ohne Elektronenhilfsschicht und reduziert sich mit einer zusätzlichen ZnO-Schicht auf 2 V (ZnO-NA) bzw. 1,7 V (ZnO-UDE). Die Emission bei geringeren Spannungen deutet auf eine verbesserte Injektion der Minoritätsladungsträger hin, da erst eine strahlende Rekombination stattfinden kann, wenn sich sowohl genügend Minoritäts- als auch Majoritätsladungsträger in den QDs befinden. Bei ca. 2,7 V (ohne ZnO) und 1,7-2 V (mit ZnO) ändert sich auch die Steigung der IU-Kennlinie (s. Abbildung 59 b)). Dies weist darauf hin, dass bei der QD-LED ohne ZnO-Hilfsschicht im Bereich zwischen 1 und 3 V der Stromfluss durch die Majoritäten hervorgerufen wird und erst ab ca. 3 V die Minoritäten injiziert werden. Bei den QD-LEDs mit ZnO werden die Minoritäten bereits ab ca. 2 V injiziert.



**Abbildung 60:** Leuchtdichte von QD-LEDs ohne und mit verschiedenen ZnO-Hilfsschichten als Funktion der Spannung in a) linearer und b) logarithmischer Auftragung. Die graue gestrichelte Linie kennzeichnet eine Leuchtdichte von  $1 \times 10^{-3} \text{ cd/m}^2$ .

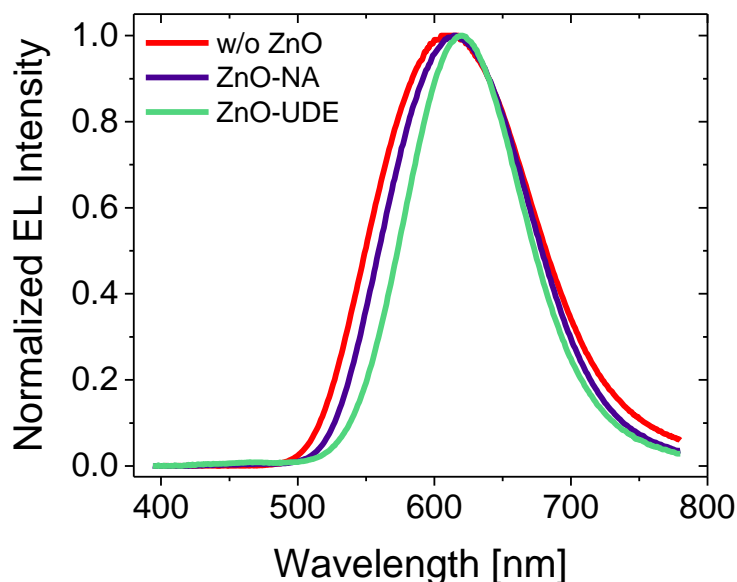
Durch den geringeren Stromfluss und die höhere Leuchtdichte sind die EQE und die Stromeffizienz der QD-LED mit ZnO-NK-Schichten deutlich höher als für die QD-LED ohne ZnO (s. Abbildung 61). Die EQE konnte durch die Verwendung des ZnO-NA von  $4 \times 10^{-4} \%$  (bei 7 V) auf  $0,02 \%$  (bei 7 V) gesteigert werden. Durch das ZnO-UDE ist eine weitere Steigerung auf  $0,4 \%$  möglich. Dieselben Verbesserungen werden auch in der Stromeffizienz erreicht. Durch eine zusätzliche ZnO-Hilfsschicht kann eine Effizienzsteigerung von bis zu drei Größenordnungen erzielt werden. Für diese Steigerung kann nicht allein die Zunahme der Majoritäten verantwortlich sein, darum muss durch das ZnO ebenfalls die Anzahl der Minoritäten erhöht werden. Auf die Ursache für dieses Verhalten und den Unterschied in der Leuchtdichte bei der Verwendung unterschiedlicher ZnO-NK wird im Kapitel 7.3 noch genauer eingegangen.



**Abbildung 61:** a) EQE der QD-LEDs ohne und mit verschiedenen ZnO-Hilfsschichten und b) die dazugehörige Stromeffizienz jeweils in logarithmischer Auftragung als Funktion der Spannung.

Um einen Einfluss des ZnO auf die Emissionsfarbe der QD-LEDs beobachten zu können, wurden EL-Spektren bei 6 V aufgenommen, welche in Abbildung 62 gezeigt sind. Die Position der Emissionsmaxima liegt für die QD-LED ohne ZnO bei ca. 613 nm. Durch das Einfügen einer ZnO-Schicht verschieben sich die Spektren hin zu höheren Wellenlängen. Durch das Einfügen einer Schicht aus ZnO-NA wird das Maximum des Spektrums um 2 nm auf 615 nm verschoben. Durch das ZnO-UDE tritt eine Verschiebung um bis zu 7 nm auf. Auffällig ist dabei, dass sich die Position des Maximums nur minimal verschiebt und das Spektrum sich auf der niederenergetischen Seite kaum verändert. Die hochenergetische Seite des Spektrums hingegen verändert sich und wird in den roten Wellenlängenbereich verschoben. Somit hat das ZnO nur einen geringen Einfluss auf die Position der maximalen Emission. Die FWHM der QD-LEDs verringern sich jedoch um mehrere 10 nm. Der Grund für Veränderungen, die in den Spektren durch die unterschiedlichen ZnO-NK auftreten, ist noch ungeklärt.

Die QD-LED ohne ZnO weist eine FWHM von 131 nm, die mit dem ZnO-NA eine FWHM von 121 nm und die mit dem ZnO-UDE eine von 100 nm auf. Die Breite der EL-Spektren bei CIS-basierten QD-LEDs wird typischerweise durch die Emission über verschiedene Defekte erklärt. Eine durch den Einsatz von ZnO geringere FWHM könnte auf eine Injektion in andere bzw. weniger Defekte hindeuten. Dieses Verhalten wurde in der Literatur bis jetzt noch nicht beobachtet bzw. diskutiert. Die genaue Ursache dafür muss noch geklärt werden.



**Abbildung 62:** Normierte EL-Spektren von QD-LEDs ohne und mit verschiedenen ZnO-Hilfsschichten bei 6 V.

Zusammengefasst kann gesagt werden, dass die ZnO-Schichten einen positiven Einfluss sowohl auf die Leuchtdichte als auch auf die Effizienz der QD-LEDs haben. Die genaue Funktionsweise und die Ursache für die Unterschiede in der Helligkeit und insbesondere in der Effizienz können anhand dieser Messungen nicht eindeutig geklärt werden. Hauptsächlich unterscheiden sich die verwendeten ZnO in ihrer Größe (ZnO-NA: 12 nm; ZnO-UDE: ca. 5 nm) und der Elektronenaffinität (ZnO-NA: 4,3 eV; ZnO-UDE: 3,4 eV). Aus diesem Grund werden auch für diese Bauelementtypen Simulationen durchgeführt. Die Ergebnisse werden in Kapitel 7.3 vorgestellt.

## 7.3 Simulationen zum Einfluss von ZnO auf CIS/ZnS-QD-LEDs

Da bei den Cd-haltigen QDs in Kapitel 5.3 die Funktionsweise des ZnO anhand von Simulationen erklärt werden konnte, werden ebenfalls Simulationen für CIS-basierte QD-LEDs durchgeführt. Anhand dieser Ergebnisse wird untersucht, ob das ZnO denselben Einfluss auf CIS-basierte QD-LEDs hat wie auf Cd-basierte QD-LEDs, oder ob

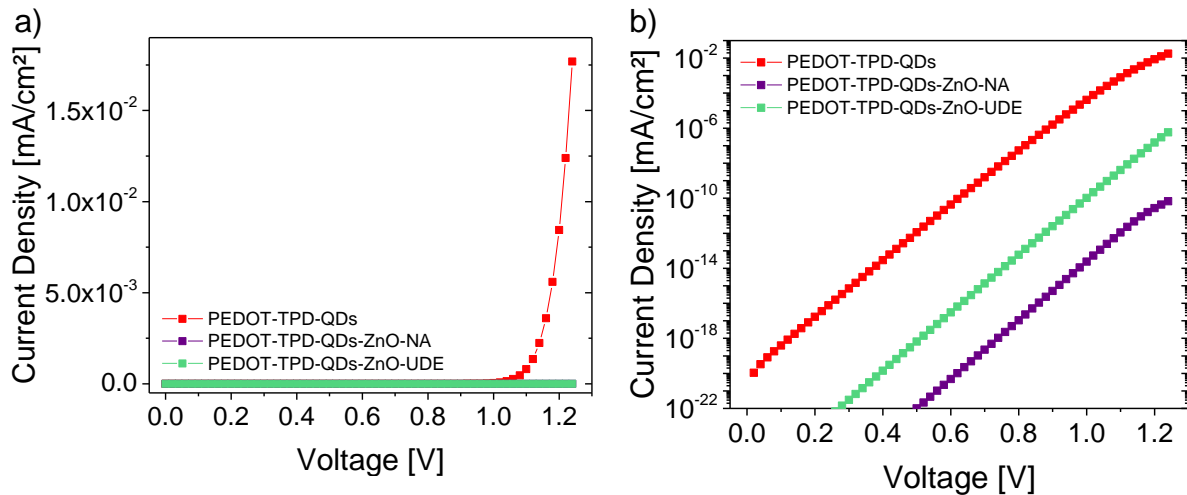
## 7. CuInS<sub>2</sub>/ZnS-QDs für lichtemittierende Bauelemente

---

Unterschiede in der Funktionsweise auftreten. Für die Simulationen wird wieder das Programm *scaps* 3.3.05 herangezogen. Die Parameter für die jeweiligen Schichten werden beibehalten, lediglich die Elektronenaffinität und die Bandlücke werden an die CIS/ZnS-QDs angepasst. Die Elektronenaffinität wird auf 3,4 eV und die Bandlückenenergie auf 2,2 eV gesetzt. Bei den Simulationen wird die ZnS-Hülle vernachlässigt, da angenommen wird, dass diese so dünn ist, dass die Ladungsträger durch die Hülle hindurch tunneln. Die QDs werden als intrinsisch angenommen. Für das ZnO werden zwei verschiedene QD-LEDs simuliert. Für das ZnO-NA wird eine Bandlückenenergie von 3,4 eV und eine Elektronenaffinität von 4,3 eV angenommen. Für das ZnO-UDE wird die Elektronenaffinität auf 3,4 eV verändert, da dies den Angaben des ZnO-UDE entspricht.<sup>251</sup> Da die energetische Lage der CIS/ZnS-QDs von derjenigen der CdSe/ZnS-QDs um 0,4 eV abweicht, ist ein Einfluss der Elektronenaffinität bei den CIS/ZnS-QD-LEDs zu erwarten. Die Elektronenaffinität des ZnO-UDE entspricht der Elektronenaffinität der CIS/ZnS-QDs (3,4 eV).

In Abbildung 63 sind die Simulationsergebnisse für die Stromdichte als Funktion der Spannung gezeigt. Die QD-LED ohne ZnO-Schicht weist einen deutlich höheren Stromfluss auf als die QD-LEDs mit ZnO. Um den Unterschied in den verschiedenen JU-Kennlinien sehen zu können, sind die sie in Abbildung 63 b) logarithmisch dargestellt. Der Strom wird durch die ZnO-Schicht wie bei den Cd-haltigen QD-LEDs reduziert. Bei den CIS/ZnS-QD-LEDs tritt jedoch ein Unterschied zwischen den verschiedenen ZnO-Varianten auf. Die Stromdichte wird durch das ZnO-NA mit Elektronenaffinität 4,3 eV im Vergleich zum ZnO-UDE mit einer Elektronenaffinität von 3,4 eV um zusätzliche vier Größenordnungen reduziert. Dies kann an dem größeren energetischen Unterschied von 0,9 eV zwischen dem ZnO und den QDs liegen. Zwischen dem ZnO-UDE mit einer Elektronenaffinität von 3,4 eV und den QDs tritt kein energetischer Unterschied auf. Dies erklärt jedoch nicht die Reduzierung der Stromdichte. Diese könnte unter der Annahme, dass auf Grund der energetischen Lage der CIS-QDs ein lochdominiertes Bauelement vorliegt, durch die blockende Funktion des ZnO hervorgerufen werden. Aus den Kennlinien alleine kann nicht auf die Funktionsweise des ZnO geschlossen werden.





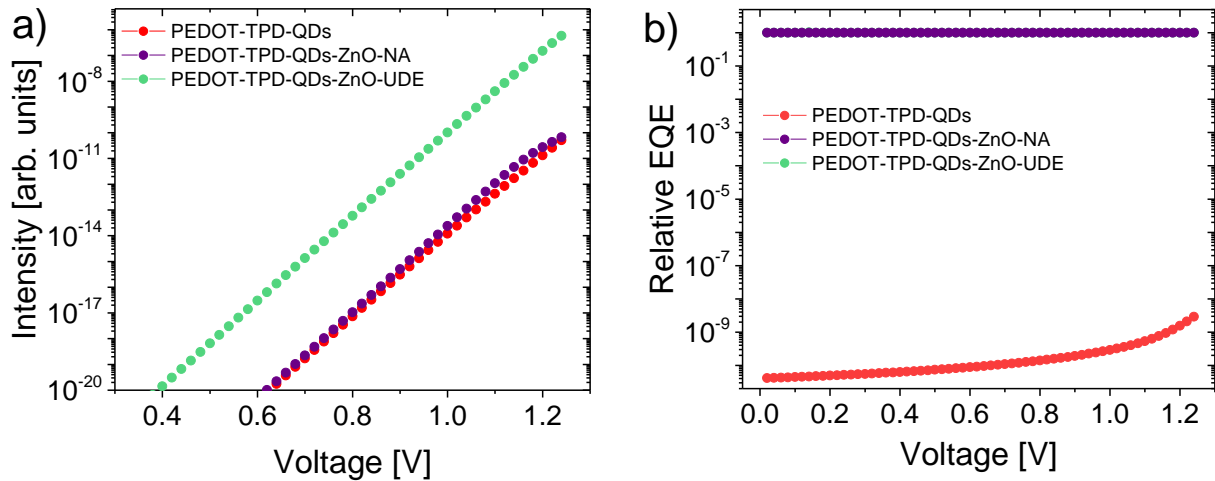
**Abbildung 63:** Simulationen von JU-Kennlinien für CIS-basierte QD-LEDs ohne und mit ZnO mit verschiedenen Elektronenaffinitäten in a) linearer und b) logarithmischer Darstellung.

Zur Untersuchung des Einflusses des ZnOs auf die Intensität sind in Abbildung 64 a) die Intensitäten über der Spannung aufgetragen. Durch eine zusätzliche Hilfsschicht ZnO-NA mit einer Elektronenaffinität von 4,3 eV wurde zwar der Strom deutlich reduziert, die Intensität wird jedoch nur minimal verbessert. Durch das ZnO-UDE mit einer Elektronenaffinität von 3,4 eV hingegen wird die Intensität um vier Größenordnungen gesteigert, obwohl der Strom im Vergleich zu der QD-LED ohne ZnO reduziert wurde. Die lochblockende Funktion des ZnO alleine kann somit nicht der Grund für die Zunahme der Intensität sein.

Aus den simulierten IU-Kennlinien und Intensitäten kann die relative EQE berechnet werden. Diese ist für die verschiedenen QD-LEDs in Abbildung 64 b) gezeigt. Die QD-LED ohne ZnO-Hilfsschicht weist mit  $2 \times 10^{-9}$  eine um neun Größenordnungen geringere EQE auf als die QD-LEDs mit einer ZnO-Schicht. Obwohl sich die Intensitäten der QD-LEDs mit den verschiedenen ZnO unterscheiden, weisen beide eine vergleichbare relative EQE auf. Dies ist auf die IU-Kennlinien zurückzuführen. Da die QD-LED mit dem ZnO-UDE eine höhere Intensität, aber auch einen deutlich höheren Strom aufweist als die QD-LED mit ZnO-NA, ergeben sich vergleichbare Effizienzen. Die Kennlinie für die QD-LED mit dem ZnO-NA liegt hinter der Kennlinie für die QD-LED mit dem ZnO-UDE. Es fällt auf, dass die relative Effizienz für die QD-LED ohne ZnO-Hilfsschicht geringer ist als für die QD-LEDs mit CdSe als aktivem Material. Dies liegt an den unterschiedlichen Strömen und Intensitäten der beiden QD-LEDs. Die auf CdSe

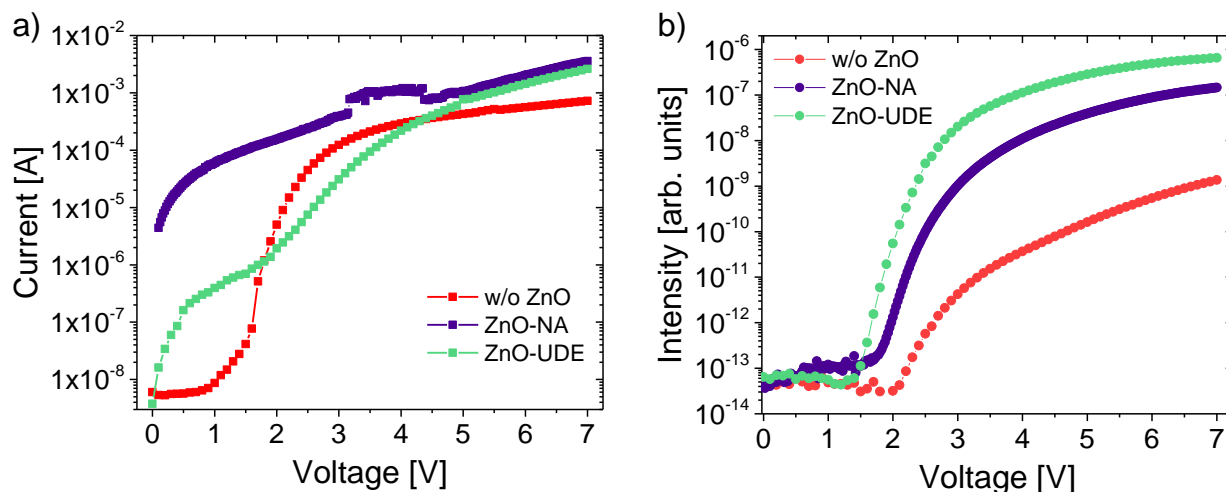
## 7. CuInS<sub>2</sub>/ZnS-QDs für lichtemittierende Bauelemente

basierte QD-LED weist eine höhere Intensität ohne ZnO-Hilfssicht auf als die CIS-basierte QD-LED.



**Abbildung 64:** a) Simulierte Intensitäten und b) die aus dem simulierten Strom und der Intensität berechnete EQE für CIS/ZnS-QD-LEDs ohne und mit verschiedenen ZnO-Hilfsschichten.

Die Ergebnisse der experimentell untersuchten QD-LEDs mit und ohne ZnO weichen von der Simulation ab. Zum Vergleich sind in Abbildung 65 a) die IU-Kennlinien und in b) die Intensitätskennlinien der experimentell untersuchten QD-LEDs mit verschiedenen ZnO-Hilfsschichten und ohne ZnO-Hilfsschicht gezeigt. Der Stromfluss durch die QD-LED ohne ZnO-Hilfsschicht ist in den Simulationen deutlich höher als durch die QD-LEDs mit einer ZnO-Hilfsschicht. Bei den experimentell untersuchten QD-LEDs hingegen fließen durch die QD-LEDs mit der ZnO-NA-Schicht die höchsten Ströme, was ein Hinweis auf Kurzschlüsse sein kann. Die QD-LED mit dem ZnO-UDE als Hilfsschicht weist sowohl bei den Experimenten als auch in der Simulation die höchste Leuchtdichte auf. Jedoch ist der Unterschied in der Intensität zwischen der QD-LED mit dem ZnO-NA und ohne ZnO-Hilfsschicht bei den Experimenten deutlicher als bei den Simulationen, bei der die Intensitäten vergleichbar sind.



**Abbildung 65:** a) IU-Kennlinien und b) Leuchtdichtekennlinien von den experimentell untersuchten QD-LEDs mit verschiedenen ZnO-Hilfsschichten und ohne ZnO-Hilfsschicht.

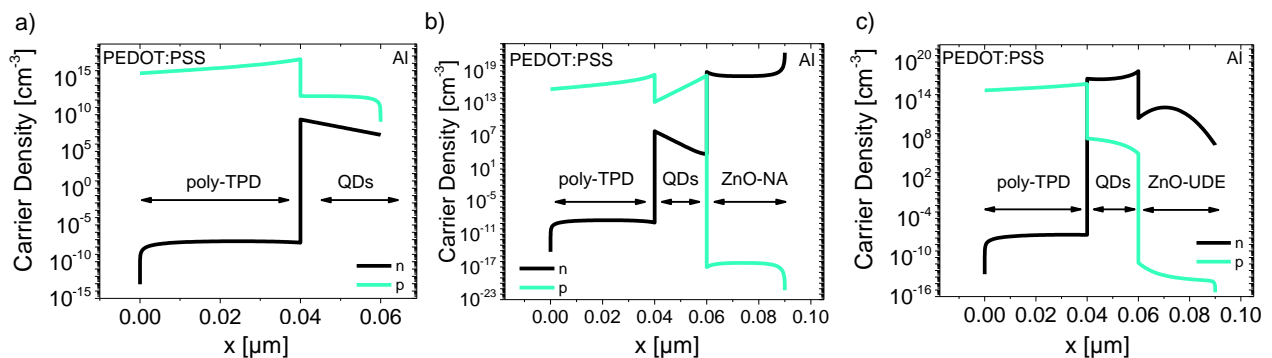
Für das genaue Verständnis der Funktionsweise des ZnO in CIS-basierten QD-LEDs reicht die Simulation der IU-Kennlinien und der Intensitäten nicht aus. Aus diesem Grund wurden auch die Verläufe der Ladungsträgerdichten simuliert. Aus den Verläufen der Ladungsträgerdichten in den QDs wird deutlich, wodurch das beobachtete Verhalten auftreten kann. Diese sind in Abbildung 66 gezeigt. Aus Abbildung 66 a) geht hervor, dass die QD-LED mit CIS-QDs und ohne ZnO ein lochdominiertes Bauelement ist. Bei den Cd-haltigen QDs ist das Bauelement ohne ZnO jedoch elektronen-dominiert (s. Abbildung 42). Die Art der Majoritätsladungsträger in den Bauelementen scheint von der energetischen Lage der aktiven Schicht abzuhängen.

Durch das Einfügen einer ZnO-Hilfsschicht (ZnO-NA) mit einer Elektronenaffinität von 4,3 eV wird die Anzahl der Löcher der QD-Schicht von  $3 \times 10^{12} / \text{cm}^3$  auf bis zu  $2 \times 10^{18} / \text{cm}^3$  an der Grenzfläche zum ZnO erhöht (Abbildung 66 b)). In der Mitte der QD-Schicht beträgt die Anzahl der Löcher  $5 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ . Bei Verwendung des ZnO-NA tritt derselbe Effekt auf wie bei den Cd-haltigen QDs: Die Löcher werden durch das ZnO nicht nur geblockt, sondern auch an der Grenzfläche akkumuliert. Somit kann die Reduzierung des Stroms ohne eine deutliche Zunahme der Intensität erklärt werden, da hier die Löcher die Majoritäten sind und somit das Blocken zur Stromreduzierung führt. Die Anzahl der Elektronen (Minoritäten) wird jedoch nicht erhöht, somit kann die Intensität nicht gesteigert werden.

Wird ein ZnO mit einer geringeren Elektronenaffinität von 3,4 eV verwendet (ZnO-UDE), ändert sich die Art der Majoritäten und Minoritäten (Abbildung 66 c)) in den

## 7. CuInS<sub>2</sub>/ZnS-QDs für lichtemittierende Bauelemente

QDs. Die QD-LED wird elektronendominiert. Die Funktion des ZnO ändert sich von einem Lochblocker zu einem Elektroneninjektor mit zusätzlicher Blockfunktion für die Löcher. Durch die lochblockende Funktion wird die Stromdichte reduziert und durch die gleichzeitig verbesserte Injektion der Elektronen wird die Intensität der QD-LEDs gesteigert, da in den QDs insgesamt eine höhere Anzahl an Ladungsträgern zur Rekombination zur Verfügung steht als bei der QD-LED mit dem ZnO-NA. Daraus kann geschlossen werden, dass nicht nur die energetische Lage der aktiven Schicht die Majoritäten und Minoritäten in dem Bauelement bestimmt, sondern die Kombination aus allen Schichten entscheidend dafür ist.



**Abbildung 66:** Simulierte Ladungsträgerdichten in QD-LEDs a) ohne ZnO-Hilfsschicht, b) mit ZnO-NA und c) mit ZnO-UDE als Hilfsschichten.

Aus diesen Simulationen geht hervor, dass sich die Bauelement je nach Wahl der QDs (CdSe/ZnS oder CIS/ZnS) und je nach Wahl der ZnO-NK (NA oder UDE) loch- oder elektronendominiert verhalten kann. Die jeweilige Art der Majoritäten und Minoritäten hängt sowohl von den QDs der aktiven Schicht als auch von den jeweiligen Hilfsschichten ab.

## 7.4 Weiße QD-LEDs

Kolloidal hergestellte QDs gelten für die nächste Generation großflächiger Leuchtelemente als gute Alternative zu organischen Emittern oder epitaktisch gewachsenen Schichten. Dies liegt unter anderem an ihrer hohen PL-QY und ihren über den gesamten sichtbaren Spektralbereich einstellbaren Farben.<sup>34,35,83,310-312</sup> Durch ihre schmalen

Emissionsprofile, welche Halbwertsbreiten von 20 - 40 nm aufweisen<sup>79,218,238,302,303</sup>, lassen sich hohe Gamut-Werte erzielen, was besonders interessant ist für die Anwendung in Displays. Für die Anwendung z.B. im Bereich der Festkörperbeleuchtung (*engl.* solid state lighting, SSL) sind diese QDs nicht gut geeignet, da dort hohe Farbwiedergabewerte benötigt werden. Diese werden durch den Farbwiedergabewert-Index (*engl.* color rendering index, CRI) quantifiziert. Außerdem sind eine gute Farbstabilität und eine einstellbare korrelierte Farbtemperatur (*engl.* correlated color temperature, CCT) von Bedeutung. Für eine weiße Lichtquelle wäre es ideal, wenn sie einen CRI von 100 und das Farbspektrum des „Schwarzen Strahlers“ mit einer Farbtemperatur von 5778 K (Farbtemperatur der Sonne) aufweist.

Für weiße lichtemittierende QD-LEDs werden typischerweise verschiedenfarbige QDs (rote, grüne und blaue, RGB) miteinander in einem Bauelement kombiniert. Für die Architektur dieser Bauelemente gibt es verschiedene Ansätze, mit denen EQEs zwischen 0,1 und 1,6 % erzielt werden können.<sup>65,81,106,107,313</sup> Es besteht die Möglichkeit, RGB-Pixel parallel anzusteuern und so eine weiße Emission zu erzielen.<sup>204,205</sup> Solche QD-LEDs weisen Effizienzen von bis zu 1,1 cd/A auf.<sup>204</sup> Eine weitere Möglichkeit ist es, verschiedenfarbige QDs nacheinander aufzubringen, was in aufeinanderfolgenden Schichten resultiert. Dabei müssen die Schichtdicke und die Reihenfolge der QD-Schichten besonders beachtet werden, damit eine Emission aus allen Schichten möglich wird. Nur so kann eine stabile und weiße Emission mit diesem Konzept erreicht werden.<sup>106,221,314</sup> Ansonsten kommt es durch hohe Ströme zu einer unausgeglichene Ladungsträgeransammlung und/oder einem nicht balancierten Quenchen der QD-Lumineszenz<sup>106</sup>, was zu einer deutlichen Verschiebung der Emissionsfarbe im Betrieb führen kann.

Eine Alternative für die Herstellung und auch die spätere Hochskalierung ist ein Ansatz, bei dem RGB-QDs in einer einzelnen aktiven Schicht gemischt vorliegen. Bei diesem Ansatz kann die Emissionsfarbe über das Mischungsverhältnis der QDs von „warm-weiß“ bis hin zu „kalt-weiß“ zu variiert werden.<sup>65,81,107,109</sup> Es wird ein deutlich höherer Anteil an blauen QDs benötigt, um eine ausbalancierte weiße Emission zu erlangen ( $R < G < B$ ). Dabei werden typischerweise RGB-Verhältnisse von 1:2:10<sup>81</sup>, 1:3:10<sup>109</sup> oder 1:1:6<sup>65</sup> benötigt. Grund dafür kann die Reabsorption des emittierten (blauen) Lichts durch QDs mit einer kleineren Bandlücke (rote und grüne) oder ein Energietransfer zwischen den QDs sein. Dieser Ansatz führt jedoch dazu, dass für den gewünschten CRI-Wert keine Rücksicht auf ein geringes Mischungsverhältnis genommen

## 7. CuInS<sub>2</sub>/ZnS-QDs für lichtemittierende Bauelemente

---

werden kann. Der soeben erwähnte Energietransfer zwischen QDs wird Förster-Resonanz-Energietransfer (*engl.* Förster resonant energy transfer, FRET) genannt und tritt zwischen QDs mit einer größeren und QDs mit einer geringeren Bandlücke auf, die in direktem Kontakt zueinander sind.<sup>107,260</sup> Bei dem FRET wird die Energie eines angeregten Donators nichtstrahlend auf einen Akzeptor transferiert.<sup>315,316</sup> Ein FRET von QDs mit einer großen Bandlücke zu den nichtstrahlenden Übergängen von QDs mit einer geringeren Bandlücke führt zu einem „Selbstquenching“ der QDs. Dieser Prozess verursacht eine Reduzierung der EQE.<sup>81,260,317</sup>

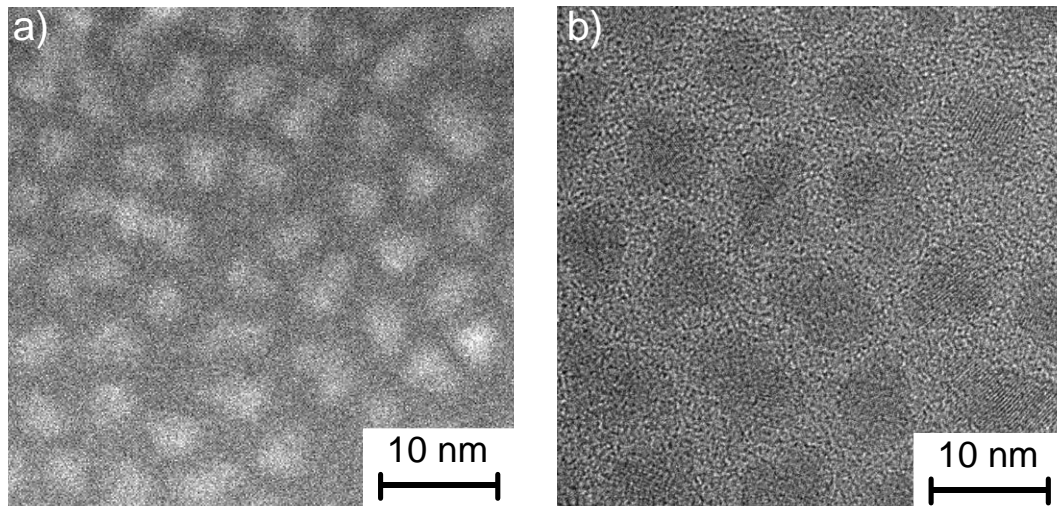
Alle Ansätze, mit RGB-QDs eine weiße Emission zu erzielen, weisen aufgrund der effizienten Emission über die Bandlücke der QDs vielversprechende Eigenschaften auf. Jedoch führt die geringe FWHM der Emission zu einem Nachteil, den alle Konzepte mit sich bringen. Um CRI-Werte über 70 zu erreichen, werden mindestens drei Farbkomponenten benötigt.<sup>65,81,107</sup>

Eine Möglichkeit, weiße QD-LEDs mit nur einer aktiven Komponente und einem CRI von mehr als 90 zu erhalten, ist die Verwendung von Nanokristallen, die aufgrund ihrer defektbasierten Emission ein breites Spektrum aufweisen.<sup>318,319</sup> Der Nachteil bei diesem Konzept liegt in der geringen QY (< 5 %), die durch die Defekte zustande kommt und die EQE der Bauelemente begrenzt. Ein möglicher Ansatz, die Anzahl der benötigten Komponenten zu reduzieren, ist die Verwendung von QDs, welche ein breites Emissionsprofil von mehr als 100 nm im sichtbaren Spektralbereich und gleichzeitig eine hohe PL-QY aufweisen. Als Cd-freie Alternative bieten sich die zuvor vorgestellten CuInS<sub>2</sub>/ZnS-QDs an. Diese können eine PL-QY von bis zu 80 % aufweisen.<sup>67,308,320</sup> Für die defektbasierte Emission dieser QDs sind Emissionsprofile mit 100 bis 150 nm FWHM charakteristisch.<sup>50,151,172</sup> Die FWHM hängt unter anderem von dem Cu/In-Verhältnis ab.<sup>67,68,73,75,172,321</sup> Durch diese Eigenschaften sind CIS-QDs in Kombination mit blauen QDs besonders attraktiv für die Anwendung in Weißlichtemittern.<sup>103</sup> Es wurden bereits erste weiße QD-LEDs auf der Basis von CIS/ZnS-QDs in Kombination mit CdZnS/ZnS-QDs in einem Schichtdesign realisiert. Sie weisen ein EQE von 0,6 % bzw. 0,3 % und einem CRI von 67 bzw. 52 auf, abhängig von der Schichtdicke der blauen QDs.<sup>106</sup> Diese QD-LEDs zeigen jedoch eine von der Betriebsspannung<sup>106</sup> abhängige spektrale Verschiebung der Emissionsfarbe weg von der Kurve des „schwarzen Strahlers“.

In dieser Arbeit werden zwei verschiedene Konzepte für weiß emittierende QD-LEDs vorgestellt, die die breite defektbasierte Emission im orange-gelben Spektralbereich der CIS/ZnS-QDs mit einer blauen schmalbandigen Bandkantenemission von ZnCdSe/ZnS-QDs kombinieren. Mit diesem Ansatz sollen QD-LEDs mit nur zwei Farbkomponenten prozessiert werden, die hohe CRI-Werte erreichen können. Zuerst wird ein Schichtkonzept vorgestellt und anschließend mit einem Mischschichtkonzept verglichen.

## 7.4.1 Eigenschaften der QDs

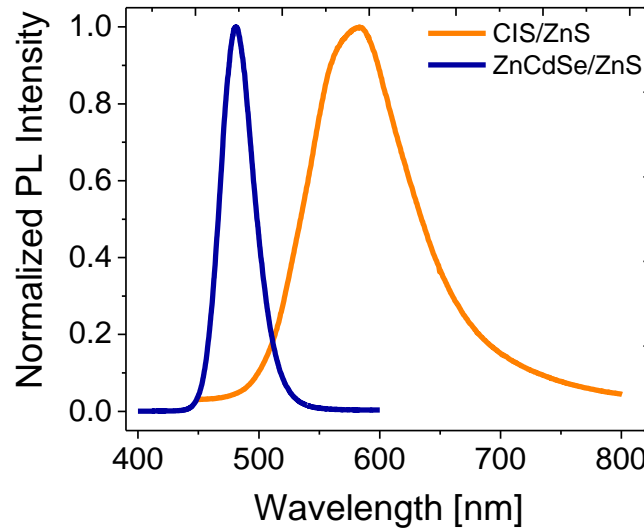
Im Folgenden werden die optischen Eigenschaften der beiden Materialsysteme (CIS/ZnS und ZnCdSe/ZnS) untersucht. Homogene aktive Schichten sind für die Bauelemente von großer Bedeutung, um vor allem Kurzschlüsse zu reduzieren. Im Gegensatz zu den Bauelementen mit getrenntem Schichtdesign ist die QD-Größe für die Schichtbildung von QD-LEDs mit gemischten Schichten von besonderer Bedeutung, da QDs mit gleicher Größe grundsätzlich eine homogenere Dispersion und somit auch eine homogenere Schichtbildung ermöglichen.<sup>106</sup> Aus diesem Grund werden möglichst gleich große QDs für die gemischten Schichten ausgewählt. Die QDs werden mit dem Cäsium-korrigierten Transmissionselektronenmikroskop (TEM) *JEM 2200fs* der Firma *Jeol* im stationären und im abtastenden (*engl.* scanning; STEM) Modus aufgenommen, um im Anschluss die Größe bestimmen zu können. In Abbildung 67 a) ist eine STEM-Aufnahme der CIS/ZnS-QDs und in b) eine TEM-Aufnahme der ZnCdSe/ZnS-QDs zu sehen. Es wird deutlich, dass die QDs mit ca. 5 bis 6 nm (CIS/ZnS) bzw. ca. 6 bis 7 nm (ZnCdSe/ZnS) eine vergleichbare Größe aufweisen.



**Abbildung 67:** a) Eine STEM-Aufnahme der CIS/ZnS-QDs und b) eine TEM-Aufnahme der ZnCdSe/ZnS-QDs.

Zur Untersuchung der optischen Eigenschaften wurden PL-Spektren mit einem *Fluoro-Log-3* der Firma *HORIBA Jobin Yvon* mit einer Anregungswellenlänge von 375 nm aufgenommen. Es wurden jeweils die QDs in verdünnten Dispersionen (1:1000) vermessen. Die Emissionsprofile der beiden QD-Arten unterscheiden sich nicht nur in der Position der Spektren, sondern auch in ihrer FWHM, was auch aus Abbildung 68 hervorgeht. Das PL-Spektrum der ZnCdSe/ZnS ist bei 481 nm lokalisiert und weist eine für Cd-basierte QDs typische schmale FWHM von 32 nm auf.<sup>49,216</sup> Im Gegensatz dazu ist das bei 593 nm lokalisierte PL-Spektrum der CIS/ZnS-QDs mit einer FWHM von 115 nm verhältnismäßig breit. Diese große FWHM ist, wie bereits in Kapitel 2.2.2 erwähnt, charakteristisch für diese QDs<sup>50,171,172,322</sup> und wird auf Defektübergänge innerhalb der Bandlücke zurückgeführt<sup>66,67,72,74</sup>, welche unter anderem von dem Verhältnis von Cu zu In beeinflusst werden können<sup>67,68,73,75,172,321</sup>. Der genaue Emissionsmechanismus dieser QDs wird bis heute in der Literatur kontrovers diskutiert.<sup>66-77</sup>





**Abbildung 68:** PL-Spektren von CIS/ZnS-QDs (orangefarbene Linie) und ZnCdSe/ZnS-QDs (blaue Linie) in Hexan-Dispersionen.

Für QD-LEDs, die aus verschiedenen QD-Sorten bestehen, ist die Reabsorption der QDs mit der geringeren Bandlückenenergie von Bedeutung. Diese Reabsorption hat einen Einfluss auf das Bauelementverhalten, insbesondere auf das Farbverhalten. Dies ist gerade im Hinblick auf weiße QD-LEDs von besonderer Bedeutung. In dem Fall der weißen QD-LEDs basierend auf CIS/ZnS und ZnCdSe/ZnS sind die CIS/ZnS-QDs diejenigen mit der geringeren Bandlückenenergie. Somit muss die Reabsorption bzw. die Extinktion der CIS/ZnS-QDs untersucht werden.

In der Abbildung 69 sind der Extinktionskoeffizient (rote Linie) und die PL (orangefarbene Linie) der CIS/ZnS-QDs zu sehen. Zwischen der PL und der Absorption bzw. Extinktion der CIS/ZnS liegt eine Stokes-Verschiebung von mehr als 340 meV vor. Diese relativ große Verschiebung wurde für CIS/ZnS bereits zuvor in der Literatur erwähnt.<sup>74</sup> Bei der Extinktion tritt zudem bei ca. 375 nm ein lokales Maximum auf, welches der ZnS-Hülle zugeordnet werden kann.<sup>323,324</sup> In dem Inset ist der Bereich zwischen 400 und 625 nm vergrößert dargestellt, wodurch bei 514 nm ein weiteres lokales Maximum erkennbar wird, welches charakteristisch ist für den CIS-Kern.<sup>103,164</sup>

Für die Berechnung des Extinktionskoeffizienten ( $\epsilon$ ) nach Booth et al.<sup>325</sup>, wird der Durchmesser der QD-Kerne ( $d$  [nm]) benötigt. Dieser kann mit Hilfe der Formel (13) berechnet werden<sup>325</sup>:

$$d = 68,952 - 0,2163\lambda_{\text{PL}} + 1,717 \cdot 10^{-4}\lambda_{\text{PL}}^2 \quad (13)$$

## 7. CuInS<sub>2</sub>/ZnS-QDs für lichtemittierende Bauelemente

---

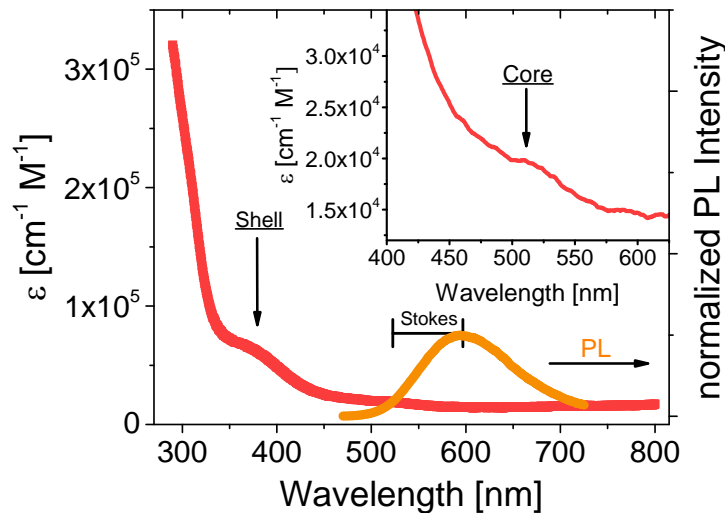
Dabei ist  $\lambda_{\text{PL}}$  die Wellenlänge des Maximums des PL-Spektrums. Der Durchmesser des CIS-Kerns wurde mittels des PL-Spektrums ( $\lambda_{\text{PL}} = 595 \text{ nm}$ ) zu 2,64 nm bestimmt. Der Extinktionskoeffizient am ersten exzitonischen Übergang ( $\varepsilon(E_1)$  [/cm M]) kann anschließend nach Booth et al. mit der Formel (14) bestimmt werden <sup>325</sup>:

$$\varepsilon(E_1) = 830 \cdot d^{3,7} \quad (14)$$

Die Position des ersten exzitonischen Übergangs ( $E_1$ ) für die CIS/ZnS-QDs wird durch die Bildung der zweiten Ableitung des Absorptionsspektrums bestimmt. Der Extinktionskoeffizient ( $\varepsilon$ ) für die CIS/ZnS-QDs beträgt 30130 /cm M bei 434 nm.

Aus den Daten lässt sich mit Hilfe der Transmission einer vergleichbaren CIS/ZnS-QD-Schicht von ca. 88 % bei 493 nm eine Reabsorption der CIS/ZnS-QDs im Bereich der EL der ZnCdSe/ZnS (493 nm) von nur ca. 12 % bestimmen. Somit sollte die Reabsorption der CIS/ZnS-QDs die Emission der Bauelemente, in denen beide QD-Arten kombiniert werden, nur geringfügig beeinflussen.

Die jeweiligen QD-Arten sollten neben der geringen Reabsorption auch einen geringen FRET aufweisen, um eine ausbalancierte weiße Emission mit einem geringen Anteil an blauen QDs zu erzielen. Eine Voraussetzung für einen effizienten FRET ist eine ausreichend große Überlappung zwischen der PL des Donators (ZnCdSe/ZnS) und der Absorption des Akzeptors (CIS/ZnS). Da die CIS/ZnS-QDs eine vergleichbar geringe Absorption im blauen Spektralbereich aufweisen ( $\varepsilon(@493 \text{ nm}) = 2,1 \times 10^4$  /cm M), ist die geschätzte Überlappung zwischen der PL und der Absorption ein bis zwei Größenordnungen unter derjenigen von herkömmlichen CdSe/ZnS-QDs ( $\varepsilon$ :  $10^5$  bis  $10^6$  /cm M).<sup>326-328</sup> Aus diesem Grund wird für diese Materialauswahl ein geringerer FRET erwartet.



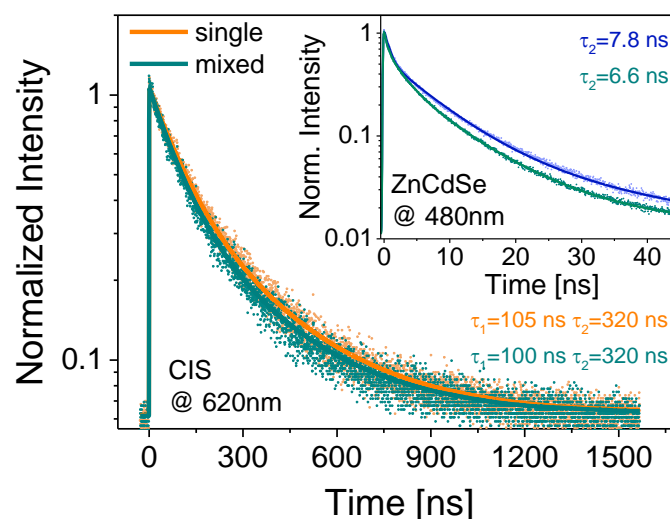
**Abbildung 69:** Extinktionskoeffizient von CIS/ZnS-QDs verglichen mit dem zugehörigen normierten PL-Spektrum mit dem Maximum bei ca. 595 nm. In dem Inset ist ein vergrößerter Bereich der Extinktion der CIS-QDs zwischen 400 und 625 nm gezeigt. Bei 514 nm tritt ein lokales Maximum in der Extinktion auf, welches für den Kern der CIS-QDs charakteristisch ist.

Ein experimenteller Nachweis für den FRET kann mittels zeitaufgelöster PL-Spektroskopie erbracht werden. Die strahlende Zerfallszeit der Akzeptor-QDs sollte im Fall eines effizienten FRET um mehr als 50 % ansteigen<sup>107,313</sup>, wobei gleichzeitig die strahlende Zerfallszeit der Donator-QDs um  $\geq 50\%$ <sup>221</sup> reduziert wird. Für den Nachweis, ob in den Bauelementen, insbesondere in der gemischten Geometrie, der FRET auftritt oder nicht, werden die Zerfallszeiten der ZnCdSe/ZnS- und der CIS/ZnS-QDs in einer gemischten Schicht mit einem Mischungsverhältnis von 1:1 auf einem Quarzsubstrat untersucht. Als Referenz werden jeweils reine Schichten aus ZnCdSe/ZnS-QDs und aus CIS/ZnS-QDs auf Quarzsubstraten vermessen. Dabei wurde bei der Präparation der Referenzen jeweils eine QD-Dispersion mit einer Konzentration von 25 mg/ml verwendet.

In Abbildung 70 sind die Zerfallskurven der CIS/ZnS-QDs in einer reinen Schicht (orangefarbene Linie) und in einer mit ZnCdSe/ZnS-QDs gemischten Schicht (grüne Linie) zu sehen. In dem Inset der Abbildung 70 sind die Zerfallskurven der ZnCdSe/ZnS-QDs in einer reinen (blauen Linie) und in einer mit CIS/ZnS-QDs gemischten Schicht (grüne Linie) dargestellt. Für die gemischten Schichten (in beiden Fällen die grüne Linie) wurde jeweils auf der PL-Wellenlänge der CIS/ZnS-QDs (620 nm) und auf derjenigen der ZnCdSe/ZnS-QDs (480 nm) gemessen. Es ergeben sich zwei Zeitkonstanten von 103 ( $\pm 2$ ) ns und 320 ns mit einem  $\chi^2$  (Wahrscheinlichkeitsverteilung).

lung) von 1,15. Der schnellere Zerfall wird einem schnellen „trapping“-Prozess von Oberflächen- und intrinsischen nichtstrahlenden Defektniveaus zugeschrieben.<sup>70</sup> Der zweite und etwas langsamere Zerfall kommt durch die strahlende Lebensdauer der Defekte zustande.<sup>70</sup> Die Zerfallszeiten der reinen CIS/ZnS-Schicht weisen im Vergleich zu der Mischschicht keine deutliche Veränderung auf. Somit wird nur ein geringer Beitrag des FRET für die CIS/ZnS-QDs in solch einer Mischschicht erwartet.

Werden die Zerfallszeiten der blauen QDs in der reinen und in der Mischschicht miteinander verglichen, so fällt auf, dass die Kurven voneinander abweichen. Beide Kurven wurden in Anlehnung an die Literatur mit einer dreifachexponentiellen Funktion angepasst. Dabei wird die mit ca. 20 ns vergleichsweise lange PL-Lebensdauer den neutralen QD-Zuständen ( $X^0$ , An-Zustand) zugeschrieben.<sup>149,329</sup> Die beiden kürzeren Lebensdauern ( $< 1$  ns und wenige ns) werden typischerweise den einzelnen ( $X^-$ ) und doppelt ( $X^{2-}$ ) geladenen Exzitonzuständen zugeschrieben.<sup>149,329</sup> Für die Untersuchung des FRETs wurde nur die zweitschnellste Komponente herangezogen.<sup>221,317</sup> Bei den ZnCdSe/ZnS-QDs ist diese Zeitkonstante für die reine Schicht mit 7,8 ns deutlich kürzer als bei den CIS/ZnS-QDs. Wenn die blauen QDs in einer gemischten Schicht vorliegen, wird die Zeitkonstante auf 6,8 ns reduziert.

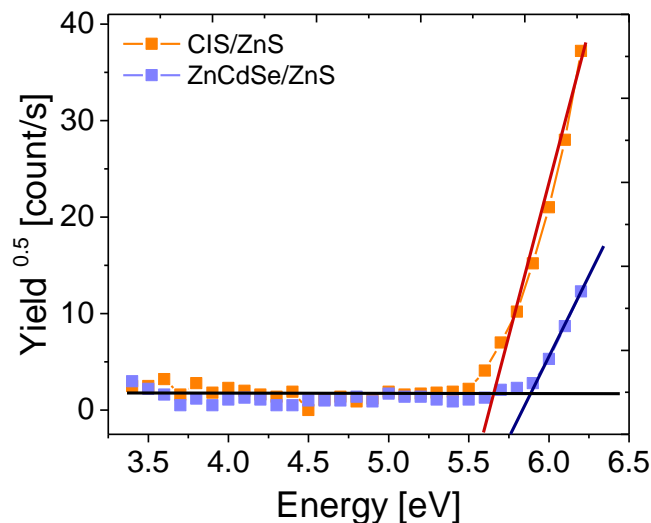


**Abbildung 70:** Zeitaufgelöste PL der ZnCdSe/ZnS- und der CIS/ZnS-QDs in einer Schicht.

Die Verringerung der Zeitkonstanten von der reinen Schicht zur Mischschicht weist auf einen nur geringfügigen Beitrag des FRETs hin.<sup>221</sup> Diese Messungen zeigen, dass es gelungen ist, durch die Wahl der QDs den „parasitären“ FRET in einer gemischten QD-Schicht in einer LED effizient zu verringern. Dadurch sollten weiße QD-LEDs mit ei-

nem im Vergleich zu der Literatur deutlich geringeren Anteil an blauen QDs realisiert werden können.<sup>65,81,107,109</sup> Außerdem sollte die korrelierte Farbtemperatur (CCT) dieser weißen QD-LEDs durch das Mischverhältnis der QDs in der aktiven Schicht variierbar sein.

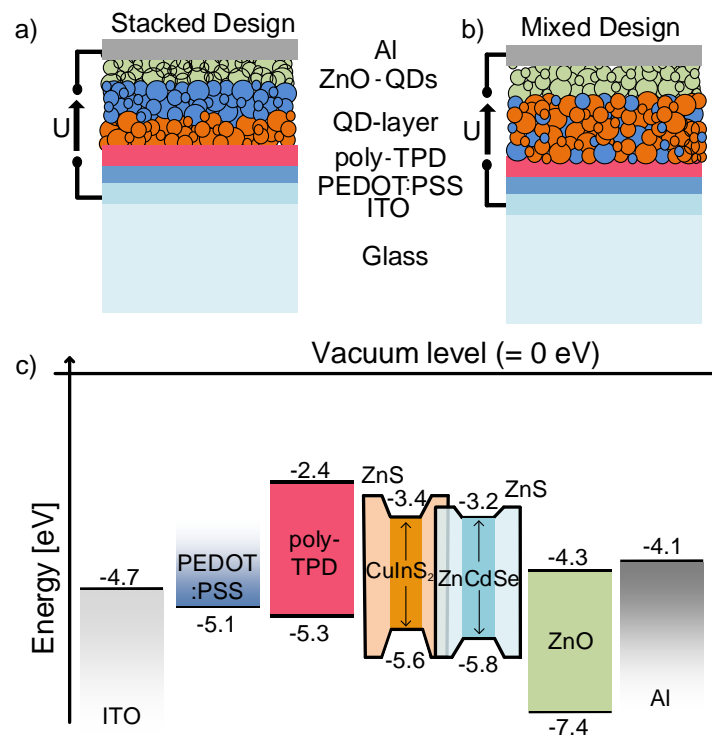
Im Weiteren werden zwei verschiedene Bauelementkonzepte vorgestellt. Dabei werden Bauelemente basierend auf zwei aufeinanderfolgenden aktiven Schichten und Bauelemente mit einer gemischten aktiven Schicht behandelt. Um die energetische Lage der Valenzbandkanten der verwendeten Materialien zu bestimmen, wurde an jeder verwendeten Schicht eine PESA durchgeführt. Die Spektren für CIS/ZnS und ZnCdSe/ZnS sind in Abbildung 71 zu sehen. Für CIS/ZnS-QDs liegt die Valenzbandkante demnach bei 5,62 eV und für ZnCdSe/ZnS bei 5,82 eV.



**Abbildung 71:** PESA an CIS/ZnS- (orangefarbene Linie/Symbole) und ZnCdSe/ZnS-QDs (blaue Linie/Symbole).

Die beiden verschiedenen Bauelementdesigns sind schematisch in Abbildung 72 a) für die Schichtbauelemente und in b) für die gemischte aktive Schicht dargestellt. Die Aufbauten unterscheiden sich lediglich in der aktiven Schicht. Das Energiediagramm für beide Designs ist in Abbildung 72 c) schematisch zu sehen. Die energetische Lage der Valenzbandkanten der QDs (CIS/ZnS und ZnCdSe/ZnS) wurde mittels der jeweiligen PESA-Daten bestimmt. Mit Hilfe des PL-Spektrums der ZnCdSe/ZnS-QDs kann die Bandlückenenergie der QDs bestimmt und somit auch die Lage des Leitungsbands ermittelt werden. Für die CIS/ZnS-QDs wurde die Bandlückenenergie mittels der Absorption bestimmt. Für das PEDOT:PSS wurden dieselben Daten wie aus Kapitel 5.1

herangezogen. Für das poly-TPD und das ZnO wurden die Herstellerangaben und für die ITO- und Al-Elektroden Daten aus der Literatur verwendet.<sup>43,63</sup>



**Abbildung 72:** Schematischer Aufbau der QD-LEDs mit a) einem Schichtaufbau und b) einer gemischten aktiven Schicht und c) schematisches Energiediagramm für QD-LEDs mit einer Mischschicht aus CIS/ZnS- und ZnCdSe/ZnS-QDs als aktive Schicht.

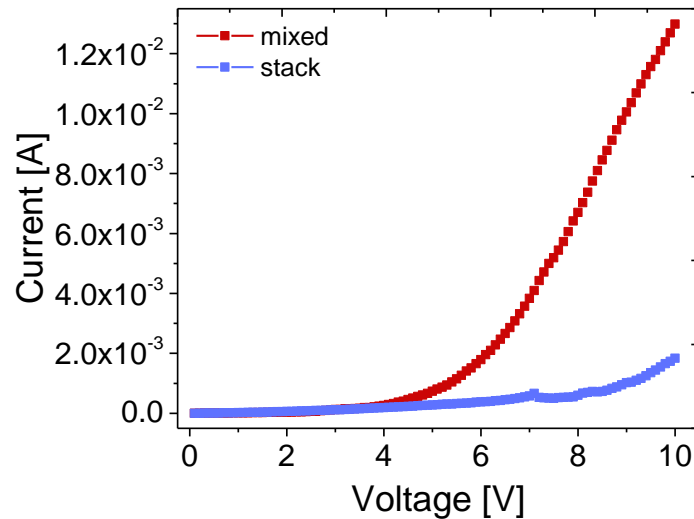
### 7.4.2 Schichtbauelemente vs. Mischgeometrie

Für die Realisierung weißer QD-LEDs mit nur zwei Farbkomponenten dienen die monochromen CIS/ZnS-QD-LEDs aus Kapitel 7.2 als Grundlage. Da aus der Literatur bekannt ist, dass sowohl Mischschichten als auch sequentiell aufeinander aufgebrachte Schichten zu einer weißen Emission führen können, werden diese beiden Konzepte herangezogen, um weiße QD-LEDs auf der Basis von CIS/ZnS-QDs zu entwickeln. Für die beiden Konzepte werden sowohl PEDOT:PSS als auch poly-TPD als Lochhilfsschichten und ZnO (Nanograde AG, d = 12 nm) als Elektronenhilfsschicht verwendet. Für die CIS/ZnS-Schicht bzw. die Mischschichten werden CIS/ZnS-QDs mit

DDT-Liganden und einer PL-Wellenlänge von 585 nm verwendet. Für die blaue Komponente werden ZnCdSe/ZnS-QDs mit einer PL-Wellenlänge von 481 nm herangezogen. Die Bauelemente werden abschließend mit 200 nm dicken Aluminiumkontakten für die Kontaktierung versehen, woraus eine aktive Fläche von  $2 \times 3,5 \text{ mm}^2$  resultiert.

Bei dem Schichtbauelement werden zuerst die CIS/ZnS- gefolgt von den ZnCdSe/ZnS-QDs aufeinander aufgeschleudert. Diese Reihenfolge wurde so gewählt, da die Lochinjektion in die Bauelemente auf Grund der Lage der Valenzbänder besser sein sollte, als wenn die Schichten andersherum aufgebracht würden. Für das Mischschichtbauelement werden die beiden QD-Arten nach dem letzten Waschschrift (s. Kapitel 7.1 (CIS/ZnS) bzw. Anhang A1.5 (ZnCdSe/ZnS)) miteinander vermischt. Wie bereits zuvor erwähnt, sollte im Vergleich zu den anderen Farben (hier orange) immer ein höherer Anteil an blauen QDs vorhanden sein, um ein balanciertes Weiß zu erhalten. Aus diesem Grund wird die Konzentration der ZnCdSe/ZnS-QDs durch die entsprechende Hinzugabe des Lösungsmittels nach dem letzten Waschprozess auf 52 mg/ml erhöht. Die Konzentration der CIS/ZnS-QDs beträgt 26 mg/ml.

In Abbildung 73 sind die IU-Kennlinien dargestellt, wobei exemplarisch je eine Kennlinie für ein Bauelement mit einer Mischschicht aus CIS/ZnS- und ZnCdSe/ZnS-QDs (*mixed*, rote Linie) und mit aufeinanderfolgenden QD-Schichten (*stack*, blaue Linie) gezeigt wird. Beide Kennlinien weisen ein nichtlineares IU-Verhalten auf. Jedoch fließt durch das gemischte Bauelement bei vergleichbaren Spannungen ein um bis zu eine Größenordnung höherer Strom. Dies könnte an unterschiedlichen aktiven Schichtdicken liegen. Das Bauelement mit der Mischschicht solle etwas dünner sein, da es im Gegensatz zu dem Schichtbauelement, das zwei aktive Schichten hat, nur aus einer aktiven Schicht besteht. Bei dem Mischkonzept könnte es zu einer Erhöhung von Kurzschlüssen kommen, wenn die verschiedenen QD-Arten nicht homogen miteinander vermischt wurden und so z.B. keine homogene und geschlossene QD-Schicht erzielt werden konnte. So kann es an einigen Stellen zu einem direkten Kontakt der Aluminiumelektrode mit dem poly-TPD kommen, was zu einer Stromerhöhung führen kann. Der genaue Grund für dieses Verhalten der QD-LEDs konnte nicht abschließend geklärt werden.



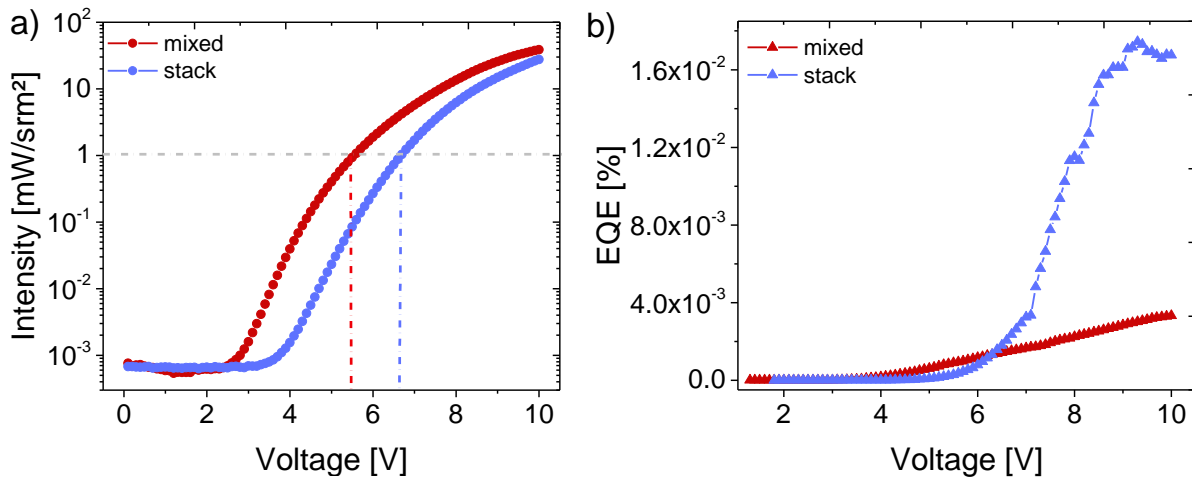
**Abbildung 73:** Exemplarische IU-Kennlinien für das Schicht- (*stack*, blaue Linie) und das Mischschichtbauelement (*mixed*, rote Linie) bestehend aus CIS/ZnS- und ZnCdSe/ZnS-QDs. Das Mischungsverhältnis für die *mixed* QD-LED ist 1:2.

In Abbildung 74 a) sind die Intensitäten der jeweiligen Bauelemente logarithmisch als Funktion der Spannung gezeigt. Damit der Einfluss der Empfindlichkeit des menschlichen Auges außer Acht gelassen werden kann, werden die Intensitäten in mW/sr m<sup>2</sup> und nicht in cd/m<sup>2</sup> angegeben. Die grau gestrichelte Linie definiert die Spannung, bei der 1 mW/sr m<sup>2</sup> erreicht wird. Das *mixed*-Bauelement weist mit 5,5 V beim Auftreten der ersten Emission eine geringere Spannung auf als das *stack*-Bauelement mit 6,7 V. Dies könnte an der Reihenfolge der aufgetragenen Schichten liegen. Da in der *stack*-QD-LED die CIS/ZnS-Schicht gefolgt von der ZnCdSe/ZnS-Schicht auf dem poly-TPD vorliegt, könnten die CIS/ZnS-QDs als Lochinjektionsschicht in die blauen QDs fungieren. Dies würde einen erhöhten Blauanteil in den QD-LEDs mit dem *stack*-Aufbau erwarten lassen. Andererseits besteht auch die Möglichkeit, dass die ZnCdSe/ZnS als Elektroneninjektor für die CIS/ZnS-QDs fungieren. In diesem Fall würde eine erhöhte orange Emission erwartet werden. Die maximalen Intensitäten der beiden Bauelemente liegen jedoch mit ca. 40 mW/sr m<sup>2</sup> (*mixed*) und ca. 30 mW/sr m<sup>2</sup> (*stack*) nah beieinander.

Die EQE, die in Abbildung 74 b) als Funktion der Spannung gezeigt ist, weist hingegen Unterschiede zwischen den beiden Bauelementkonzepten auf. Das *stack*-Bauelement ist mit  $1,7 \times 10^{-2}$  % um ca. eine Größenordnung effizienter als das *mixed*-Bauelement mit  $3,3 \times 10^{-3}$  %. Dieser Unterschied ist auf das IU-Verhalten der beiden Bauelemente zurückzuführen, da das *stack*-Bauelement eine vergleichbare Intensität wie das *mixed* aufweist, aber einen deutlich geringeren Stromfluss. Dies könnte wieder an der erhöh-



ten Anzahl an Kurzschlüssen in der *mixed*-QD-LED liegen. Der genaue Grund dafür muss aber noch geklärt werden.



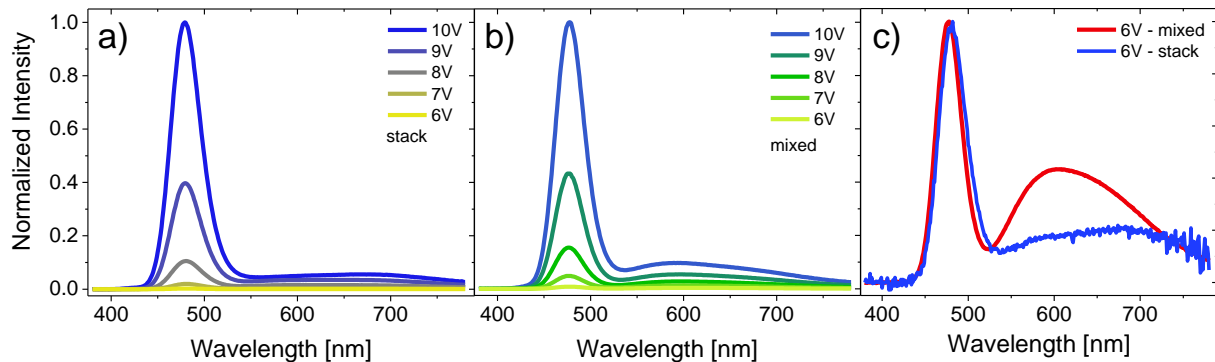
**Abbildung 74:** a) Intensität der weißen QD-LEDs mit verschiedenen Bauelementdesigns (Schichtsystem (*stack*): blau und Mischschicht (*mixed*): rot) und b) die dazugehörige EQE über der Spannung. Das Mischungsverhältnis für die *mixed* QD-LED liegt bei 1:2.

Aus den gezeigten Kennlinien kann jedoch die Emissionsfarbe nicht abgeleitet werden. Aus diesem Grund werden spannungsabhängige EL-Messungen durchgeführt, welche in Abbildung 75 a) für die *stack*- und in b) für die *mixed*-QD-LEDs gezeigt sind. Bei beiden Bauelementen fällt auf, dass der blaue Anteil die Emission dominiert. Erst bei höheren Spannungen tritt eine geringe Emission bei ca. 615 nm auf. Für das Bauelement mit dem gemischten Schichtsystem ist die orangefarbene Emission im Vergleich zu dem Schichtsystem ausgeprägter. Dies stützt die Vermutung, dass die CIS/ZnS-QDs in der *mixed*-Geometrie die Injektion der Löcher in die ZnCdSe/ZnS-QDs unterstützen. Somit würden die Ladungsträger überwiegend im ZnCdSe/ZnS strahlend rekombinieren und nur ein geringer Teil in den CIS/ZnS-QDs, wodurch die geringe orangene Emission erklärt werden könnte. Bei der gemischten Schicht ist dieser Effekt bei kleinen Spannungen geringer. Es lässt sich vermuten, dass bei diesem Bauelement bei geringen Spannungen die Ladungsträger sowohl in die CIS/ZnS- als auch in die ZnCdSe/ZnS-QDs injiziert werden und dort strahlend rekombinieren. Erst bei Spannungen über 5 V tritt die strahlende Rekombination überwiegend in ZnCdSe/ZnS-QDs auf.

Für den direkten Vergleich der beiden Konzepte ist in Abbildung 75 c) jeweils das normierte EL-Spektrum bei 6 V gezeigt. Bei dem *stack*-Bauelement tritt die Emission im orangefarbenen Bereich (610 nm) bei geringen Spannungen bis 6 V auf, bei höheren Spannungen nimmt die blaue Emission zu und die orangefarbene im Verhältnis wieder

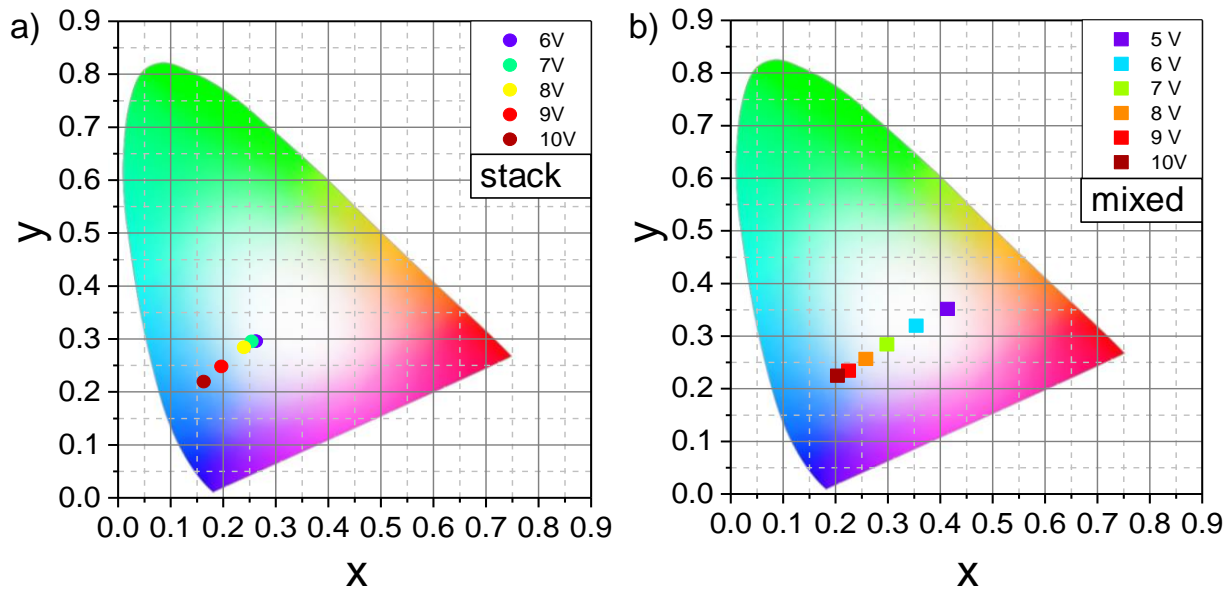
## 7. CuInS<sub>2</sub>/ZnS-QDs für lichtemittierende Bauelemente

ab. Das *mixed*-Bauelement weist für alle angelegten Spannungen eine orangefarbene Emission auf. Aus den EL-Messungen geht hervor, dass mit dem gemischten Ansatz eine weiße Emission erzielt werden kann. Jedoch nimmt bei höheren Spannungen die blaue Emission deutlich zu, was zu einer Farbverschiebung führt.



**Abbildung 75:** Normierte EL-Spektren von QD-LEDs in einem a) Schichtdesign (*stack*), einer b) Mischschicht (*mixed*) und c) EL-Spektren beider Bauelementkonzepte zum Vergleich bei 6 V.

In der CIE-Normfarbtafel (Internationale Beleuchtungskommission, *franz.* Commission internationale de l'éclairage 1931, CIE), in der die Farbkoordinaten angegeben werden, wird der Farbdrift nochmal deutlich. Die Farbkoordinaten sind für die Anwendung in der Beleuchtung wichtige Kenndaten, da sie über die Position einer Lichtquelle im Farbraum und die Nähe zu der Kurve des schwarzen Strahlers Auskunft geben. In der Abbildung 76 ist das CIE-Diagramm mit den Farbkoordinaten in einem Spannungsreich von 5 bis 10 V für a) das *stack*- und b) das *mixed*-Bauelement gezeigt. Die Farbkoordinaten werden mit höherer Spannung zu kleineren  $x$  und  $y$ -Werten hin verschoben und entfernen sich somit von einem idealen Weiß (bei  $x = 0,333$ ,  $y = 0,333$  und einem CRI = 100). Der Farbwiedergabeindex liegt für das *stack*-Bauelement für alle Spannungen bei ca. 43. Bei dem *mixed*-Bauelement hingegen variiert der CRI zwischen 71 (5 V) und 46 (10 V). Mit steigender Spannung verschiebt sich der CRI zu kleinen Werten. Es tritt eine spannungsabhängige Verschiebung der Emissionsfarbe auf, welche immer weiter von der Kurve des „schwarzen Strahles“ und von einem idealen Weiß wegdriftet. Dies ist der Zunahme der blauen Emission bei höheren Spannungen geschuldet. Dieses Verhalten ist nachteilig im Hinblick auf die spätere Anwendung in der Beleuchtungsindustrie, in der hohe CRI-Werte ( $> 80$ ) und eine hohe Farbstabilität gefordert werden. Jedoch konnte mit diesem Konzept erstmalig ein CRI von 71 unter Verwendung von nur zwei Farbkomponenten erzielt werden.



**Abbildung 76:** CRI Diagramme für a) das *stack*- und b) das *mixed*-Bauelement.

### 7.4.3 Das Mischschicht-Konzept

Für eine weiße Emission basierend auf zwei Farbkomponenten hat sich in Abschnitt 7.4.2 das Konzept der Mischschichten im Hinblick auf hohe CRI-Werte als vielversprechend gezeigt. Nachteilig sind dabei jedoch die spannungsabhängige Farbverschiebung und die geringen Effizienzen. Aus diesem Grund wird das Konzept der Mischschicht in diesem Abschnitt auf eine bessere Farbstabilität hin optimiert.

Der Herstellungsprozess dieser Mischbauelemente ist aus technologischer Sicht kontrollierbarer als der Ansatz des *stack*-Bauelements. Da es nur noch eine aktive Schicht gibt, muss nicht mehr darauf geachtet werden, dass sich die verschiedenen QD-Schichten beim Aufschleuderprozess nicht gegenseitig anlösen und somit vermischen oder zerstört werden. Außerdem sollte eine geeignete Wahl der QDs den sonst in Mischschichten auftretenden FRET unterdrücken bzw. reduzieren. Somit sollte eine von der Spannung unabhängige weiße Emission mit einem geringeren Anteil an blauen QDs erzielt werden. Außerdem sollten kürzere Liganden an den CIS/ZnS-QDs eine bessere Mischbarkeit erzielen bzw. den Abstand der QDs untereinander reduzieren.

## 7. CuInS<sub>2</sub>/ZnS-QDs für lichtemittierende Bauelemente

---

Aus diesem Grund wurden für die Optimierung der Bauelemente für die CIS/ZnS-QDs mit 1-Oktanthiol (OTT) anstatt DDT kürzere Liganden verwendet.

Für das Konzept der Mischschichten wurden die jeweiligen QDs (CIS/ZnS und ZnCdSe/ZnS) gewaschen (s. Kapitel 7.1 (CIS/ZnS) bzw. Anhang A1.5 (ZnCdSe/ZnS)), um den Überschuss an organischen Liganden zu entfernen. Nach dem letzten Waschschritt wurden die QD-Dispersionen zusammengefügt. Dabei wurden Dispersionen mit drei verschiedenen Mischungsverhältnissen angesetzt. Da sich zuvor gezeigt hatte, dass eine zu hohe Konzentration an blauen QDs eine dominante blaue Emission hervorruft, wurde beim Mischen das Volumenverhältnis (CIS:ZnCdSe) zwischen 1:0,5, 1:1 und 1:2 variiert. Das Volumen der CIS/ZnS-Dispersion wurde dabei konstant gehalten und das der ZnCdSe-Dispersion verändert. Im Folgenden werden die Bauelemente mit A (1:0,5), B (1:1) und C (1:2) bezeichnet. Die gemischte Dispersion wurde auf ein mit ITO, PEDOT:PSS und poly-TPD beschichtetes Glassubstrat aufgeschleudert. Im Anschluss wurden ZnO-NK der Firma *Nanograde AG* (genaue Vor- bzw. Nachbehandlung s. Anhang A1.6) aufgebracht. Abschließend wurden 200 nm dicke Aluminiumkontakte zur späteren Kontaktierung aufgebracht, wodurch eine aktive Fläche von  $2 \times 3,5 \text{ mm}^2$  resultierte.

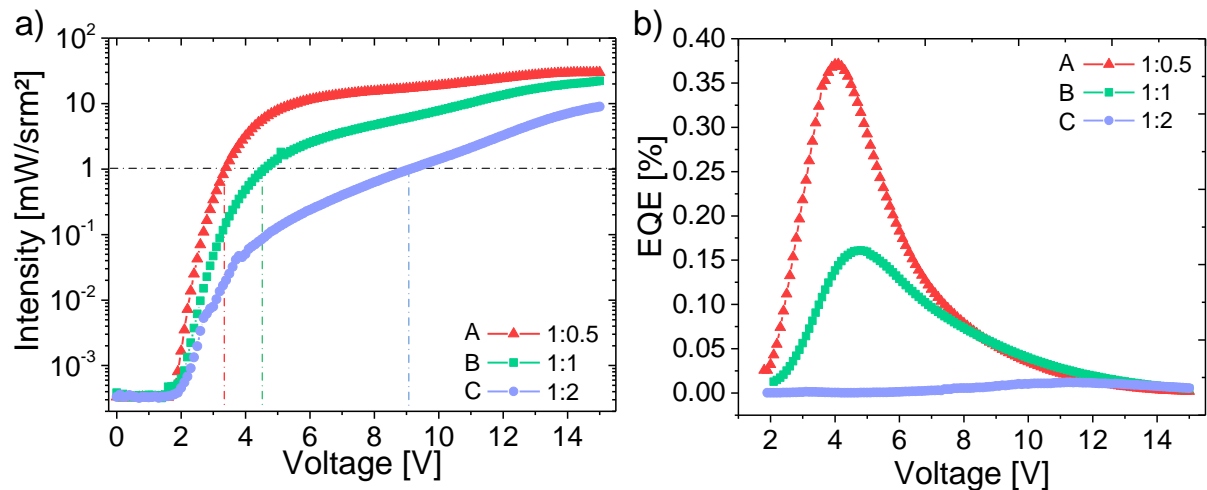
Die QD-LEDs wurden auf ihre elektrischen und optischen Eigenschaften hin untersucht. Im Vergleich zu der Lochinjektion in die ZnCdSe/ZnS-QDs ist diejenige in die CIS/ZnS-QDs aufgrund ihrer energetischen Lage, insbesondere in der gemischten Geometrie, besser.<sup>65,107</sup> Somit ließ sich eine Veränderung des Bauelementverhaltens bei einer Veränderung im Mischverhältnis erwarten.

In der Abbildung 78 a) ist die Emissionsintensität als Funktion der angelegten Spannung für die drei verschiedenen QD-LEDs gezeigt. Die Intensität ist ebenfalls in  $\text{mW/sr m}^2$  und nicht in  $\text{cd/m}^2$  gezeigt, damit diese unabhängig von der Empfindlichkeit des menschlichen Auges und der geringen spannungsabhängigen Farbverschiebung der verschiedenen Bauelemente verglichen werden kann. Es wird die Spannung ermittelt, die notwendig ist, um  $1 \text{ mW/sr m}^2$  zu erreichen (schwarze gestrichelte Linie). Mit einem steigenden Anteil an blauen QDs steigt auch diese Spannung von 3,4 V (A) über 4,1 V (B) auf 9,1 V (C) an. Die maximal erreichte Intensität zeigt ebenfalls eine Abhängigkeit von dem Mischungsverhältnis. Das Bauelement A erreicht die maximale Inten-

sität, welche mit zunehmendem Anteil an blauen QDs für die Bauelemente B und C abnimmt.

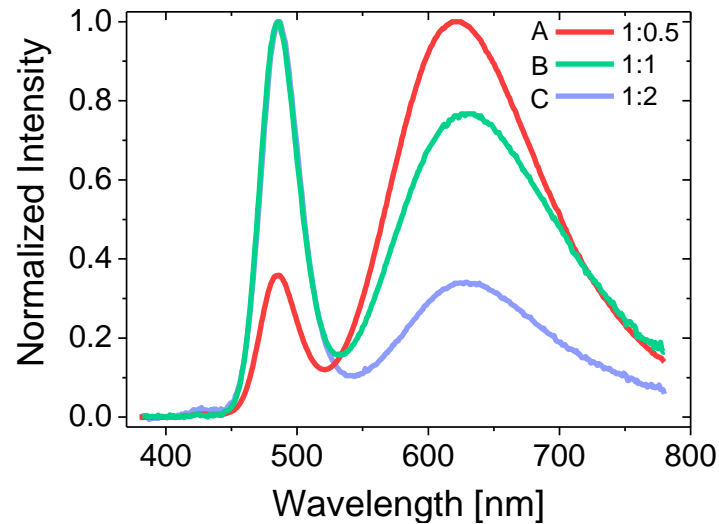
Die der Intensität zugehörige EQE ist in Abbildung 77 b) zu sehen. Die QD-LED A weist eine maximale Effizienz von 0.37 % bei 4,1 V auf. Die maximale EQE für die Bauelemente B und C nimmt mit zunehmendem Anteil an ZnCdSe/ZnS ebenfalls ab, wobei sich das Maximum zu höheren Spannungen verschiebt. Das Bauelement B erreicht 0.16 % bei 4,8 V und das Bauelement C liegt mit 0,01% bei 10,9 V eine Größenordnung unter den anderen beiden Bauelementen. Der Effizienzverlust mit zunehmendem Anteil an ZnCdSe/ZnS-QDs kann möglicherweise durch die erschwerte Lochinjektion in die ZnCdSe/ZnS-QDs hervorgerufen werden, die durch die tiefe energetische Lage des Valenzbandes zustande kommt. Auffällig ist jedoch, dass die Effizienzen der weißen QD-LEDs, bei denen die CIS-QDs mit OTT stabilisiert wurden, bis zu einer Größenordnung höher ist als die Effizienz der weißen QD-LEDs, bei denen die CIS-QDs mit DDT stabilisiert waren.

Auffällig ist bei dem Verlauf der EQE, dass mit abnehmendem Mischverhältnis, also mit weniger ZnCdSe/ZnS, nach dem Erreichen des Maximums eine stärkere Abnahme der EQE (*engl.* „Roll-Off“) auftritt. Dieses Verhalten ist für CIS/ZnS-QDs bereits aus der Literatur bekannt<sup>50,308</sup> und kann z.B. bei hohen Stromdichten durch ein Aufladen der QDs hervorgerufen werden.<sup>219</sup> Auch die örtliche Trennung der Elektronen- und Lochwellenfunktion bei hohen Spannungen kann den „Roll-Off“ verursachen.<sup>149</sup> Aus den vorherigen Simulationen (vgl. Kapitel 5.3) ging die Vermutung hervor, dass ab den Spannungen, bei denen der „Roll-Off“ auftritt, die Ladungsträger ohne Barriere in die QDs injiziert werden und im Bauelement zu einem Überschuss an Majoritäten führen. Dies erklärt jedoch nicht, warum der Effekt bei einem geringeren Mischungsverhältnis stärker auftritt.



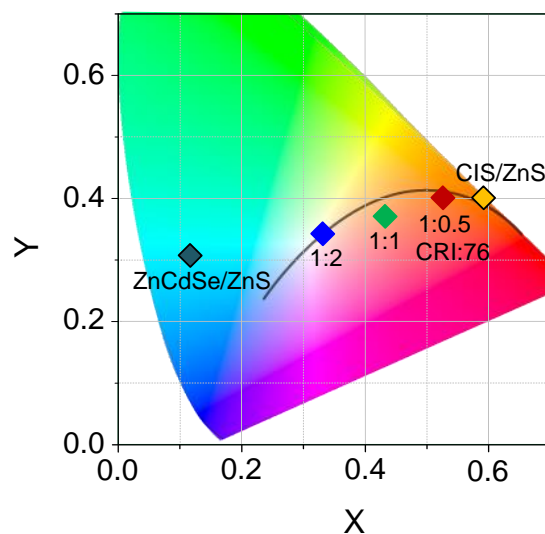
**Abbildung 77:** a) Lichtintensität als Funktion der angelegten Spannung für weiße QD-LEDs mit verschiedenen Mischungsverhältnissen (1:0,5, 1:1, 1:2) und b) die dazugehörige EQE für diese QD-LEDs.

Die QD-LEDs mit verschiedenen Mischungsverhältnissen (1:0,5; 1:1; 1:2) wurden auf ihre Leuchteigenschaften hin untersucht. Es wurden EL-Spektren der unterschiedlichen Bauelemente aufgenommen, um zu überprüfen, ob sie eine weiße Emission aufweisen. In Abbildung 78 sind jeweils die auf das Maximum normierten EL-Spektren der Bauelemente bei einer angelegten Spannung von 9 V dargestellt. Alle Bauelemente zeigen eine weiße Emission, jedoch tritt eine Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis auf. Das Bauelement A emittiert überwiegend bei ca. 620 nm und weist eine geringere Emission im blauen Spektralbereich auf. Mit zunehmender Beladung an blauen QDs in den Bauelementen wird die Intensität bei ca. 480 nm dominanter und der orangefarbene Emissionsbeitrag geht zurück. Die jeweilige Wellenlänge der Emissionsmaxima bleibt für alle Mischungsverhältnisse annähernd konstant bei 487 nm. Nur das Maximum der orangefarbenen Emission schwankt zwischen 620 nm (A) über 635 nm (B) zurück zu 629 nm (C). Die genaue Ursache für dieses Verhalten ist noch nicht geklärt.



**Abbildung 78:** Typische Emissionsspektren der QD-LED mit verschiedenen Mischungsverhältnissen (1:0,5; 1:1; 1:2). Die Bauelemente wurden für diese Spektren mit 9 V betrieben.

Die Veränderung der blauen und orangefarbenen Intensitätsverhältnisse ist ebenfalls in dem CIE-Farbraum in Abbildung 79 zu erkennen. Als Referenzen sind zusätzlich die Positionen der monochromen CIS/ZnS- und ZnCdSe/ZnS-QD-LEDs angegeben. Die Farbkoordinaten der weißen QD-LEDs verschieben sich mit zunehmendem Anteil an ZnCdSe/ZnS-QDs annähernd linear zwischen den monochromen Referenzen von warm-weiß über tageslichtweiß bis hin zu kalt-weiß. Bei einer angelegten Spannung von 9 V erreicht das Bauelement A einen CRI von 76.



**Abbildung 79:** Position der Emission für einfarbige und weiße QD-LEDs bei einer angelegten Spannung von 9 V im CIE 1931 Farbraum mit Bezug zu der Kurve des "schwarzen Strahlers".

Wenn ein höherer Anteil an blauen QDs in der Mischschicht vorliegt, sinken die CRI-Werte für das Bauelement B auf 59 und für C sogar auf 33. Die dazugehörigen CCT-

## 7. CuInS<sub>2</sub>/ZnS-QDs für lichtemittierende Bauelemente

Werte liegen bei 1934 K (A), 2780 K (B) und 5550 K (C). Es ist zu beachten, dass die Nähe der Koordinaten zu der Kurve des „schwarzen Strahlers“ noch keine Aussage über den CRI erlaubt (s. Anhang A2.12). In der Tabelle 4 sind die CCTs und CRI-Werte der verschiedenen QD-LEDs über einen Spannungsbereich von 9 V bis 14 V zusammengefasst. Es wird deutlich, dass die QD-LED A über einen bestimmten Spannungsbereich stabile CCTs und CRI-Werte aufweist. Mit zunehmenden Mischungsverhältnissen treten größere Abweichungen bei den CRI-Werten und bei der QD-LED C sogar bei der CCT auf.

**Tabelle 4:** Zusammenfassung der CCTs und CRI-Werte für QD-LEDs mit verschiedenen Mischverhältnissen zwischen 9 V und 14 V.

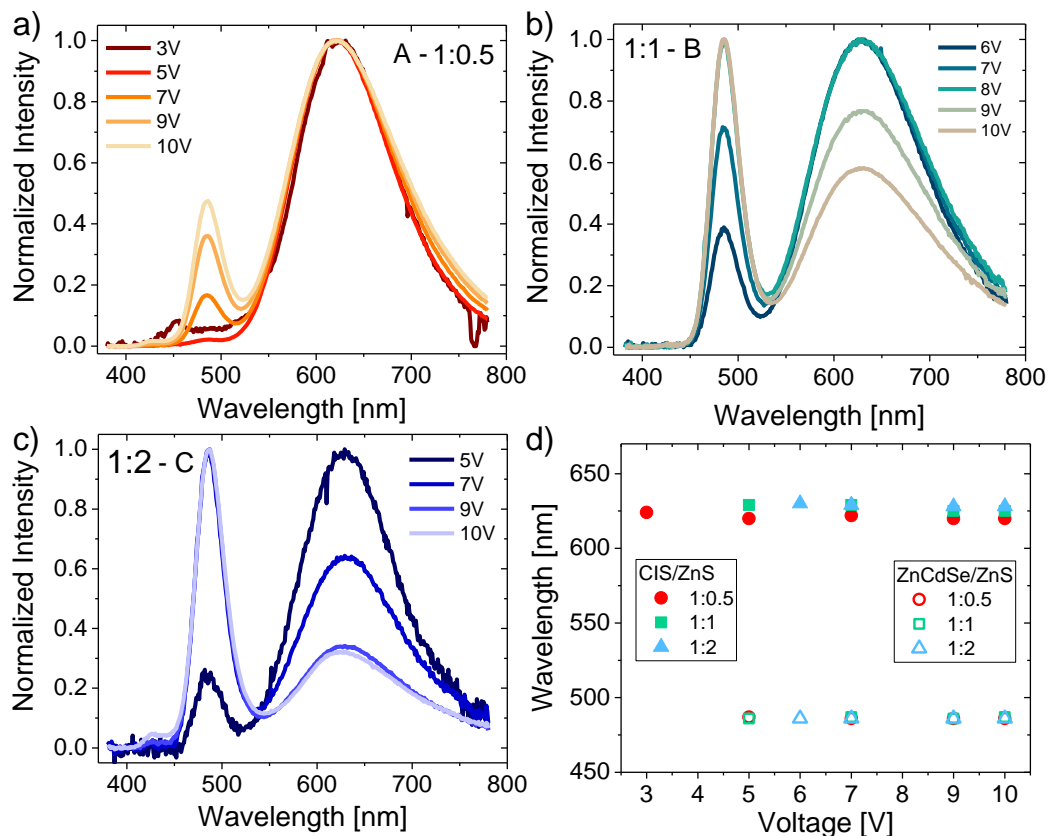
Verhältnis (vol:vol)	Mittelwert für	
	CCT	CRI
1:0.5 (A)	$\sim 2200 \text{ K} \pm 250 \text{ K}$	$78 \pm 2$
1:1 (B)	$\sim 2950 \text{ K} \pm 170 \text{ K}$	$65 \pm 6$
1:2 (C)	$\sim 7200 \pm 1650 \text{ K}$	$40 \pm 8$

Neben der Farbe und der Größe der CRI-Werte ist die Farbstabilität bei einer Variation der Spannung eine wichtige Kenngröße, da die QD-LEDs über einen großen Spannungsbereich möglichst stabil sein sollten. Die jeweiligen normierten EL-Spektren für die Bauelemente A, B und C sind für verschiedene Spannungen in Abbildung 80 a-c) gezeigt. Bei dem Bauelement A überwiegt die Emission bei 620 nm unabhängig von der angelegten Spannung. Die blaue Emission bei 480 nm nimmt zwar mit steigender Spannung zu, bleibt aber um den Faktor 2 unter der Emission bei 620 nm. Bei dem Bauelement B tritt ebenfalls eine ausgeprägte Emission bei 625 nm mit einer vergleichsweise schwachen Emission um 480 nm auf. Jedoch gilt dies nur für Spannungen von 6 V und 7 V. Bei einer weiteren Erhöhung der Spannung wird die blaue Emission dominanter und erreicht bei 8 V dieselbe maximale Intensität wie die orangene (625 nm). Eine weitere Spannungserhöhung führt zu einer weiteren Steigerung der blauen Emission, sodass diese die orangene Emission (625 nm) übersteigt. Für das Bauelement C, welches den höchsten Anteil an blauen QDs aufweist, überwiegt bei 5 V die orangefarbene Emission (629 nm) im Vergleich zur blauen. Eine weitere Spannungssteigerung führt zu einer Zunahme der blauen Emission, sodass diese die orangene



übersteigt. Alle Bauelemente zeigen eine Variation des Emissionsbeitrags der ZnCdSe/ZnS- und CIS/ZnS-QDs in Abhängigkeit der angelegten Spannung.

Werden alle drei Bauelemente in Abbildung 80 d) miteinander verglichen, so fällt auf, dass keine merkliche spannungsabhängige Rotverschiebung der Emissionsmaxima innerhalb einer QD-LED auftritt. Die Emission der CIS/ZnS-QDs weist, wie zuvor erwähnt, mit zunehmendem Anteil an ZnCdSe/ZnS-QDs eine über die Spannung konstante Rotverschiebung von ca. 9 nm auf. Somit ist eine Veränderung der CRI-Werte auf eine unterschiedliche Verteilung der blauen und orangenen Emission und nicht auf eine Verschiebung der Maxima zurückzuführen. Aus den normierten EL-Spektren wird deutlich, dass eine genaue Anpassung des Mischungsverhältnisses für eine ausbalancierte weiße Emission notwendig ist.

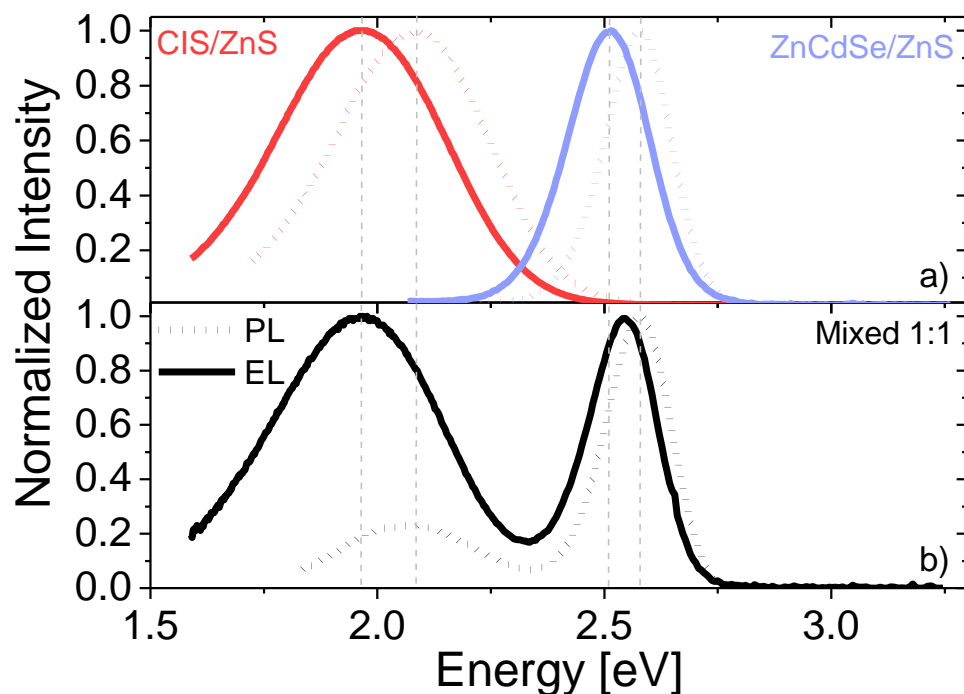


**Abbildung 80:** Normierte EL-Spektren als Funktion der Spannung für die Bauelemente a) A, b) B, c) C und d) die dazugehörigen Positionen der Emissionsmaxima für alle Mischungsverhältnisse.

Werden die EL-Spektren der gemischten QD-LEDs mit den monochromatischen Referenzen verglichen, so fällt auf, dass zwischen den Bauelementen keine Verschiebung der EL-Maxima auftritt. Anders ist dies jedoch beim Vergleich der EL- gegenüber den

## 7. CuInS<sub>2</sub>/ZnS-QDs für lichtemittierende Bauelemente

PL-Maxima. In der Abbildung 81 a) sind jeweils die normierten PL-Spektren (gepunktete Linien) der monochromen CIS/ZnS- und ZnCdSe/ZnS-Schichten zu sehen. Im Vergleich dazu sind die EL-Spektren (durchgezogene Linien) der jeweiligen Bauelemente gezeigt. Die CIS/ZnS-QDs weisen zwischen der PL und der EL eine Rotverschiebung von ca. 130 meV auf und die ZnCdSe/ZnS-QDs eine von ca. 70 meV. Gerade bei II-VI-Halbleitern ist die Rotverschiebung typisch und wird auf die hohen elektrischen Felder im Betrieb<sup>304</sup>, eine geringere Injektionsbarriere für größere Kristalle<sup>304</sup> oder lokale Erwärmungen im Bauelement<sup>38</sup> zurückgeführt. Grundsätzlich sollten diese Effekte auch bei CIS-basierten QD-LEDs auftreten und zu einer vergleichbaren Verschiebung führen. Jedoch tritt in diesen Bauelementen eine deutlich größere Verschiebung auf, welche zusätzlich durch die für CIS-QDs typische defektbasierte Emission hervorgerufen werden kann. Es ist aus der Literatur bekannt, dass eine defektbasierte Emission zu einer Rotverschiebung zwischen PL und EL führen kann<sup>318,330,331</sup>, da die Ladungsträgerinjektion in die Defektzustände elektrisch anders ablaufen kann als optisch.



**Abbildung 81:** a) PL-Spektren (gepunktete Linie) der monochromen CIS/ZnS- (rot) und ZnCdSe/ZnS- (blau) Schichten und EL-Spektren (durchgezogene Linie) der jeweiligen Bauelemente. b) PL- (gepunktete Linie) und EL- (durchgezogene Linie) Spektrum für eine Schicht bzw. ein Bauelement mit einem Mischungsverhältnis von 1:1.

Für die gemischte Schicht mit einem Mischungsverhältnis von 1:1 treten, wie in Abbildung 81 b) zu sehen ist, die Emissionsmaxima der PL bei ähnlichen Energien auf. Dies gilt auch für die EL des Bauelements mit einem Mischungsverhältnis von 1:1. Es tritt keine Verschiebung oder Aufweitung der PL- und EL-Spektren durch das Mischen der QDs auf.

In der Tabelle 5 sind die Positionen der PL- und EL-Maxima sowie die jeweiligen FWHM der Spektren sowohl für die monochromen LEDs, als auch für das gemischte Design (1:1) zusammengefasst.

**Tabelle 5:** PL- und EL-Eigenschaften der monochromen und gemischten (1:1) Bauelemente

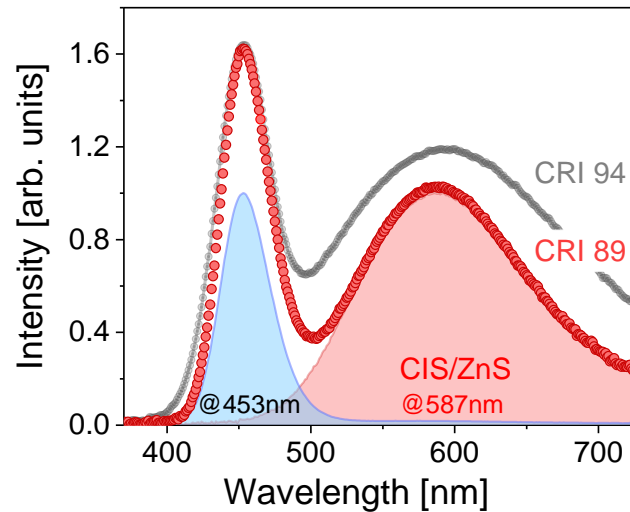
	Peak Position (eV)				FWHM (eV)			
	PL	EL	PL	EL	PL	EL	PL	EL
<b>ZnCdSe/ZnS</b>	2,577	2,515	-	-	0,171	0,213	-	-
<b>CIS/ZnS</b>	-	-	2,091	1,962	-	-	0,398	0,437
<b>Mixed (1:1)</b>	2,578	2,546	2,088	1,968	0,170	0,181	0,357	0,44

Die bisherigen Ergebnisse haben gezeigt, dass mit bi-chromatischen QD-LEDs abhängig vom Mischungsverhältnis eine weiße Emission mit CRI-Werten von bis zu 78 erzielt werden kann. Um den maximal erreichbaren CRI-Wert für diese weißen QD-LEDs zu ermitteln, wurden Simulationen durchgeführt. Dazu werden die Intensitäten der Emissionsmaxima in ihrer Höhe variiert. Für die blauen ZnCdSe/ZnS wurde ein Spektrum verwendet, welches bei 453 nm lokalisiert ist und eine FWHM von 40 nm aufweist. Für die CIS/ZnS wurde ein Spektrum herangezogen, welches bei 587 nm lokalisiert ist und eine FWHM von 143 nm aufweist. Dieses Spektrum ist im Vergleich zu den zuvor gezeigten CIS-Spektren in den grünen Wellenlängenbereich verschoben und weist eine breitere FWHM aus. CIS/ZnS-QDs, die mit DDT stabilisiert werden, weisen EL-Spektren mit diesen Eigenschaften auf. Da mit der Simulation gezeigt werden soll, welche CRI-Werte maximal erreicht werden können, wurden die optimalen Spektren rausgesucht, mit denen ein möglichst hoher CRI-Wert erreicht werden könnte.

Für das CIS-Spektrum wird eine FWHM von 143 nm und für das ZnCdSe-Spektrum eine FWHM von 40 nm angenommen. Die FWHM werden für die Simulation konstant gehalten. Die Positionen der Emissionsmaxima werden bei 453 nm für die ZnCdSe/ZnS-QDs und 587 nm für die CIS/ZnS-QDs angenommen und ebenfalls nicht

## 7. CuInS<sub>2</sub>/ZnS-QDs für lichtemittierende Bauelemente

variiert. Mit den beiden Spektren der ZnCdSe/ZnS- (blau) und CIS/ZnS-QDs (rot) aus Abbildung 82 konnte ein weißes Spektrum (rote gepunktete Linie) mit einem maximalen CRI von 89 nachgebildet werden.



**Abbildung 82:** Simuliertes EL-Spektrum einer bi-chromatischen QD-LED mit einem CRI von 89 (rot) und mit einem CRI von 94 (grau).

Für CRI-Werte > 90 könnte eine dritte Farbkomponente im grünen Spektralbereich (z.B. InP/ZnS) hinzugezogen werden. Wird jedoch weiter das Konzept der weißen QD-LEDs auf Basis von bloß zwei verschiedenen Farben verfolgt, so ist durch eine Variation der FWHM und der Position der Emissionsmaxima der beiden monochromen Spektren eine weitere Steigerung des CRIs möglich. Bei der Simulation konnte so ein weißes Emissionsspektrum (graue gepunktete Linie) berechnet werden, welches sogar einen CRI von 94 ermöglicht. Um solch einen hohen CRI erreichen zu können, sollten die blauen QDs möglichst eine Wellenlänge von 493 nm mit einer FWHM von 42 nm und die orangefarbenen QDs von 595 nm mit einer FWHM von 213 nm aufweisen. Durch diese Simulationen wird deutlich, welches Potential die weißen QD-LEDs auf der Basis von nur zwei verschiedenfarbigen QDs aufweisen.

# Kapitel 8

## Zusammenfassung

Lichtemittierende Bauelemente (LEDs) auf Basis von anorganischen kolloidalen Quantenpunkten (QD-LEDs) stellen aufgrund ihrer Leuchteigenschaften vielversprechende Bauelemente für die Entwicklung von Displays, Anzeigeelementen und Beleuchtungskonzepten dar und werden als nächste Innovationsstufe im Bereich der Lichttechnik nach den OLEDs gehandelt. Im Vergleich zu den epitaktisch gewachsenen LEDs, welche unter aufwendigen Bedingungen auf starren Substraten kostenintensiv hergestellt werden, ist bei der Verwendung von kolloidalen QDs auch die Verwendung von flexiblen Substraten, wie beispielsweise Folien, prinzipiell möglich. Für effiziente und helle QD-LEDs müssen die QDs jedoch in Hilfsschichten eingebettet werden, die die Ladungsträgerinjektion und den -transport unterstützen. Dabei haben sich für die Lochhilfsschichten auf der Seite der Anode organische Materialien wie Poly-(3,4-ethylendioxythiophen)-Polystyren-Sulfonat (PEDOT:PSS) und Poly[N,N'-bis(4-butylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidin] (poly-TPD) etabliert. Auf der Seite der Kathode haben sich hingegen anorganische ZnO-Nanokristalle (ZnO-NK) durchgesetzt.

Ziel dieser Arbeit war es, monochrome und weiße QD-LEDs zu entwickeln, mit besonderem Augenmerk auf dem Einsatz robuster und nachhaltiger Materialsysteme. Dabei wurden Quantenpunkte aus CdSe/CdS, CdSe/ZnS und CIS/ZnS mit einer Kern/Hülle-Struktur als aktives Material verwendet. Hierfür wurde auf Basis von etablierten Architekturen die Herstellung, Prozessierung und Charakterisierung von QD-LEDs erstmalig am Lehrstuhl eingeführt. Der Aufbau eines neuen Labors bot die Gelegenheit, spezifisch für die Aufgabenstellung benötigte Messgeräte und Anlagen zu beschaffen sowie die Prozesse zu entwickeln und einzufahren. Unter anderem wurden für die verschiedenen QDs jeweils geeignete Waschprozesse erarbeitet, Beschichtungsprozesse für die organischen Lochhilfsschichten sowie für die anorganischen ZnO-NK-Elektronenhilfsschichten etabliert und ein Transferprozess für Graphenelektroden auf Glassubstrate

## 8. Zusammenfassung

---

entwickelt. Die hierbei verwendeten Parameter und Prozessschritte mussten in verschiedenen Versuchsreihen erarbeitet und optimiert werden. In dieser Arbeit wurde der jeweils optimale Prozess vorgestellt.

Im ersten Schritt wurden QD-LEDs auf der Basis der etablierten Architektur aus CdSe/ZnS-QDs zwischen organischen Lochhilfsschichten (PEDOT:PSS und poly-TPD) und ZnO-NK als Elektronenhilfsschicht erstmals am Lehrstuhl prozessiert. Diese Hilfsschichten dienen zur Unterstützung der Ladungsträgerinjektion in die aktive QD-Schicht. Um ein Verständnis für die Funktion der einzelnen Schichten zu gewinnen, wurden diese schrittweise in die Bauelemente eingeführt. Schon durch die Verwendung von PEDOT:PSS und poly-TPD als Lochhilfsschichten auf der Anodenseite konnten sowohl die Effizienz als auch die Helligkeit um jeweils zwei Größenordnungen gesteigert werden gegenüber QD-LEDs, bei denen die QDs direkt zwischen die Anode und die Kathode eingebettet wurden.

Diese Bauelemente wurden als Basis genutzt, den Einfluss von ZnO-NK detaillierter zu untersuchen. Der Wirkungsmechanismus des ZnO wird in der Literatur bis heute kontrovers diskutiert. Deshalb wurden Bauelemente mit verschiedenen ZnO-Typen hergestellt: ZnO-NA (Hersteller: *Nanograde AG*) bzw. ZnO-UDE (Hersteller: *S. Daumann, Universität Duisburg-Essen*). Tatsächlich konnte dank der auf der Kathodenseite eingebrachten ZnO-NK eine weitere deutliche Verbesserung der QD-LED-Eigenschaften erzielt werden. Die Leuchtdichte konnte abhängig von dem gewählten ZnO von 10 cd/m<sup>2</sup> auf ca. 1800 cd/m<sup>2</sup> und die externe Quanteneffizienz (EQE) von ca.  $6 \times 10^{-4} \%$  auf 0,18 % gesteigert werden. Ein Einfluss der ZnO-NK auf das Emissionsverhalten der QDs konnte nicht beobachtet werden. Lediglich die Emission des poly-TPD konnte unter der Verwendung von ZnO-NK unterdrückt werden, was auf ein ausgeglicheneres Ladungsträgergleichgewicht hindeutet.

Zur Klärung der Funktionsweise des ZnO in den in dieser Arbeit vorgestellten QD-LEDs wurden mittels des Programms *scaps 3.3.05* die IU-Kennlinien, Intensitäten und Ladungsträgerdichten simuliert. Auch hier wurden die verschiedenen Hilfsschichten zum besseren Verständnis der Funktion der einzelnen Schichten schrittweise addiert. Die Simulationen zeigen, dass bei Verwendung von PEDOT:PSS und poly-TPD ein elektronendominiertes Bauelement vorliegt. Für eine Steigerung der Effizienz und Helligkeit muss die Anzahl der Löcher erhöht werden. Wird für die Simulation eine zu-

sätzliche Schicht ZnO-NA bzw. ZnO-UDE in die QD-LEDs implementiert, tritt wie auch bei den experimentell untersuchten QD-LEDs eine deutliche Verbesserung in der Effizienz und der Helligkeit auf. Das ZnO-NA fungiert in den QD-LEDs als Lochblockade, weswegen an der Grenzfläche zwischen QDs und ZnO eine Akkumulation der Löcher stattfindet. So stehen mehr Löcher für die Rekombination in den QDs zur Verfügung. Für das ZnO-UDE konnte diese Erklärung jedoch nicht herangezogen werden, da mit dem ZnO-UDE in der Simulation nicht die Anzahl der Löcher, sondern die Anzahl der Elektronen ansteigt.

Die vorgestellte Architektur aus CdSe/ZnS-QDs mit Hilfsschichten aus PEDOT:PSS, poly-TPD und ZnO-NK dienen nun als Basis für die weiteren Untersuchungen.

Für QD-LEDs wird üblicherweise Indiumzinnoxid (ITO) als transparente, aber starre Elektrode verwendet. Heutzutage besteht vermehrt das Interesse an Elektroden, die ressourcenschonend und flexibel sind, aber zugleich eine zum ITO vergleichbare Transparenz und Leitfähigkeit aufweisen. Monolagiges Graphit, sogenanntes Graphen, bietet mit seiner Transparenz von 97,4 % und einem theoretisch berechneten minimalen Schichtwiderstand von ca.  $50 \Omega/\square$  eine gute Alternative zu ITO. In dieser Arbeit wurde ein Transferprozess für Graphen, welches mittels chemischer Gasphasenabscheidung (CVD) auf Kupferfolien gewachsen wurde, entwickelt und optimiert. Die transferierten Graphenlagen wurden im Anschluss als Elektrode in QD-LEDs implementiert. Da hier nur der Einfluss der Graphenelektroden untersucht wurde, wurde der Einfachheit halber auf eine ZnO-Schicht verzichtet. Alle QD-LEDs wiesen eine Emission auf. Es konnte beobachtet werden, dass die Spannung, bei der eine erste Emission auftritt, mit zunehmender Anzahl an Graphenlagen, von Mono- bis hin zu Trilagen, abnimmt. Die höchste Intensität konnte mit einer Bilagenelektrode erzielt werden. Diese QD-LED weist über einen großen Spannungsbereich (1,8 bis 10 V) sogar eine höhere Intensität auf als die auf einer ITO-Elektrode basierende Referenz. Bei den Elektrolumineszenz- (EL-) Messungen hat sich gezeigt, dass die Graphenelektroden keinen Einfluss auf die Emissionsspektren der Bauelemente haben.

Im Weiteren wurde ein cadmiumfreies Materialsystem für die aktive Schicht untersucht. Cadmium ist ein Schwermetall und gilt als sehr toxisch, weswegen die industrielle Prozessierung in der EU verboten ist. QDs aus Kupferindiumsulfid ( $\text{CuInS}_2$ , CIS) bieten eine Cd-freie Alternative. Durch die verhältnismäßig große Halbwertsbreite

## 8. Zusammenfassung

---

(> 100 nm) des Emissionsspektrums eignen sich diese QDs eher für die Anwendung in Leuchtmitteln als in Displays. In dieser Arbeit wurden QD-LEDs auf der Basis von CIS-QDs mit einer ZnS-Hülle realisiert und untersucht. Der Schichtaufbau wurde von den Cd-basierten QD-LEDs übernommen.

Auch bei diesen Bauelementen wurde der Einfluss der ZnO-Schicht besonders untersucht. Sowohl die Leuchtdichte (von 3 cd/m<sup>2</sup> auf 110 cd/m<sup>2</sup>) als auch die EQE (von 10<sup>-4</sup> % auf 0,4 %) konnten durch eine ZnO-Schicht gesteigert werden. Simulationen für die IU-Kennlinien, die Intensität und die Ladungsträgerdichte zeigen, dass durch die abweichende energetische Lage der CIS/ZnS-QDs gegenüber den CdSe/ZnS-QDs bei beiden Bauelementen ohne ZnO-Schicht ein lochdominiertes Bauelement vorliegt. Je nach ZnO (ZnO-NA oder ZnO-UDE) fungiert die ZnO-Schicht als Lochblockade oder als Elektroneninjektor.

Diese monochromen QD-LEDs basierend auf CIS/ZnS-QDs dienen als Grundlage für die Entwicklung von Weißlicht emittierenden LEDs. Aufgrund des breiten Emissionsprofils kann durch die Kombination mit schmalbandig blauemittierenden QDs eine weiße Emission mit nur zwei Komponenten erzielt werden. In dieser Arbeit wurden weiße QD-LEDs mit einer gemischten aktiven Schicht hergestellt, bestehend aus CIS/ZnS-QDs und ZnCdSe/ZnS-QDs. Durch das Mischkonzept und die gezielte Wahl der QDs ist es gelungen, den parasitären Förstertransfer zwischen den blauen und den gelben QDs zu unterdrücken. So konnte mit einem außergewöhnlich geringen Anteil an blauen QDs ein ausbalanciertes Weiß erreicht werden. Durch die Variation des Mischungsverhältnisses ist es möglich, die Emission von warm-weiß (2200 K) über tageslichtweiß (2950 K) bis hin zu kalt-weiß (7200 K) einzustellen. Mit diesem Konzept können Farbwiedergabewerte (CRI-Werte) von über 78 erreicht werden. Dabei sind die CRI-Werte im Vergleich zu anderen QD-LED-Konzepten über einen großen Spannungsbereich stabil.



# Literaturverzeichnis

- (1) Canazei, M. Laborexperiment zur Beeinflussung der Produktivität durch dynamische Lichteinwirkung; Zumbold Research, **2013**; 1-24.
- (2) Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft. Intelligente LED-Leuchte für die Funktionsbereiche Fressen, Liegen und Laufen in der Milchviehhaltung; <https://www.lfl.bayern.de/ilt/tierhaltung/rinder/102995/index.php> (Okt. 2017).
- (3) Narukawa, Y.; Narita, J.; Sakamoto, T.; Yamada, T.; Narimatsu, H.; Sano, M.; Mukai, T. Recent Progress of High Efficiency White LEDs. *Phys. Status Solidi A* **2007**, *204* (6), 2087-2093.
- (4) Narukawa, Y.; Ichikawa, M.; Sanga, D.; Sano, M.; Mukai, T. White Light Emitting Diodes with Super-High Luminous Efficacy. *J. Phys. Appl. Phys.* **2010**, *43* (35), 1-6.
- (5) Hwang, J.-I.; Hashimoto, R.; Saito, S.; Nunoue, S. Development of InGaN-Based Red LED Grown on (0001) Polar Surface. *Appl. Phys. Express* **2014**, *7* (7), 1-4.
- (6) Leo, K.; Lüssem, B.; Polte, A.; Reineke, S. Leuchtende Zukunft Für Effiziente Weiße OLEDs: Hohe Lichtausbeute Durch Innovative Konzepte. *Opt. Photonik* **2010**, *5* (1), 32-35.
- (7) Heinzelmännchen für Feinmechanik, Optik und Analytik. In *Nanotechnologie — Aufbruch ins Reich der Zwerge*; Gabler: Wiesbaden, **2006**; 161-182.
- (8) Brinkmann, M.; Hagemann, M. Computational Photonics – Das Design von Organischen Leuchtdioden. In *Grid-Computing*; Fey, D., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2008**; 385-390.
- (9) Ikai, M.; Tokito, S.; Sakamoto, Y.; Suzuki, T.; Taga, Y. Highly Efficient Phosphorescence from Organic Light-Emitting Devices with an Exciton-Block Layer. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79* (2), 156-158.
- (10) Giebeler, C.; Antoniadis, H.; Bradley, D. D. C.; Shirota, Y. Influence of the Hole Transport Layer on the Performance of Organic Light-Emitting Diodes. *J. Appl. Phys.* **1999**, *85* (1), 608-615.
- (11) Blochwitz, J.; Pfeiffer, M.; Fritz, T.; Leo, K. Low Voltage Organic Light Emitting Diodes Featuring Doped Phthalocyanine as Hole Transport Material. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73* (6), 729-731.
- (12) Meier, S. B.; Tordera, D.; Pertegás, A.; Roldán-Carmona, C.; Ortí, E.; Bolink, H. J. Light-Emitting Electrochemical Cells: Recent Progress and Future Prospects. *Mater. Today* **2014**, *17* (5), 217-223.
- (13) Tsujimura, T. *OLED Displays: Fundamentals and Applications*, 1. ed.; Wiley-SID series in display technology; Wiley: Hoboken, NJ, **2012**.
- (14) Sugimoto, A.; Ochi, H.; Fujimura, S.; Yoshida, A.; Miyadera, T.; Tsuchida, M. Flexible OLED Displays Using Plastic Substrates. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **2004**, *10* (1), 107-114.
- (15) Stewart, M.; Howell, R. S.; Pires, L.; Hatalis, M. K. Polysilicon TFT Technology for Active Matrix OLED Displays. *IEEE Trans. Electron Devices* **2001**, *48* (5), 845-851.
- (16) Yoon, J.-K.; Park, E.-M.; Son, J.-S.; Shin, H.-W.; Kim, H.-E.; Yee, M.; Kim, H.-G.; Oh, C.-H.; Ahn, B.-C. 27.2: The Study of Picture Quality of OLED TV with WRGB OLEDs Structure. *SID Symp. Dig. Tech. Pap.* **2013**, *44* (1), 326-329.
- (17) Lee, B.; Ji, I.; Han, S.; Sung, S.; Shin, K.; Lee, J. D.; Kim, B. H.; Berkeley, B. H.; Kim, S. S. Novel Simultaneous Emission Driving Scheme for Crosstalk-Free 3D AMOLED TV. *SID Symp. Dig. Tech. Pap.* **2010**, *41* (1), 758-761.
- (18) Ghosh, A. P.; Gerenser, L. J.; Jarman, C. M.; Fornalik, J. E. Thin-Film Encapsulation of Organic Light-Emitting Devices. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86* (22), 1-3.

- (19) Yoshida, A.; Fujimura, S.; Miyake, T.; Yoshizawa, T.; Ochi, H.; Sugimoto, A.; Kubota, H.; Miyadera, T.; Ishizuka, S.; Tsuchida, M.; Nakada, H. 3-Inch Full-Color OLED Display Using a Plastic Substrate. *SID Symp. Dig. Tech. Pap.* **2003**, *34* (1), 856-859.
- (20) Gorjanc, T. C.; Leong, D.; Py, C.; Roth, D. Room Temperature Deposition of ITO Using R.f. Magnetron Sputtering. *Thin Solid Films* **2002**, *413* (1-2), 181-185.
- (21) Wood, V.; Bulović, V. Colloidal Quantum Dot Light-Emitting Devices. *Nano Rev. Exp.* **2010**, *1* (0), 1-7.
- (22) Kathirgamanathan, P.; Bushby, L. M.; Kumaravel, M.; Ravichandran, S.; Surendrakumar, S. Electroluminescent Organic and Quantum Dot LEDs: The State of the Art. *J. Disp. Technol.* **2015**, *11* (5), 480-493.
- (23) Wang, P.; Zhang, Y.; Ruan, C.; Su, L.; Cui, H.; Yu, W. W. A Few Key Technologies of Quantum Dot Light-Emitting Diodes for Display. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **2017**, *23* (5), 1-12.
- (24) Su, L.; Zhang, X.; Zhang, Y.; Rogach, A. L. Recent Progress in Quantum Dot Based White Light-Emitting Devices. *Top. Curr. Chem.* **2016**, *374* (4), 1-25.
- (25) Dai, X.; Deng, Y.; Peng, X.; Jin, Y. Quantum-Dot Light-Emitting Diodes for Large-Area Displays: Towards the Dawn of Commercialization. *Adv. Mater.* **2017**, *29* (14), 1-22.
- (26) Rogach, A. L.; Gaponik, N.; Lupton, J. M.; Bertoni, C.; Gallardo, D. E.; Dunn, S.; Li Pira, N.; Paderi, M.; Repetto, P.; Romanov, S. G.; O'Dwyer, C.; Sotomayor Torres, C. M.; Eychmüller, A. Light-Emitting Diodes with Semiconductor Nanocrystals. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (35), 6538-6549.
- (27) Lee, C.; Park, M.; Lim, J.; Jung, H.; Kwak, J.; Bae, W. K.; Char, K.; Lee, S. 46.1: *Invited Paper* : Recent Progress of Light-Emitting Diodes Based on Colloidal Quantum Dots. *SID Symp. Dig. Tech. Pap.* **2015**, *46* (1), 685-687.
- (28) Wood, V.; Panzer, M. J.; Caruge, J.-M.; Halpert, J. E.; Bawendi, M. G.; Bulović, V. Air-Stable Operation of Transparent, Colloidal Quantum Dot Based LEDs with a Unipolar Device Architecture. *Nano Lett.* **2010**, *10* (1), 24-29.
- (29) Caruge, J. M.; Halpert, J. E.; Wood, V.; Bulović, V.; Bawendi, M. G. Colloidal Quantum-Dot Light-Emitting Diodes with Metal-Oxide Charge Transport Layers. *Nat. Photonics* **2008**, *2* (4), 247-250.
- (30) Mueller, A. H.; Petruska, M. A.; Achermann, M.; Werder, D. J.; Akhadow, E. A.; Koleske, D. D.; Hoffbauer, M. A.; Klimov, V. I. Multicolor Light-Emitting Diodes Based on Semiconductor Nanocrystals Encapsulated in GaN Charge Injection Layers. *Nano Lett.* **2005**, *5* (6), 1039-1044.
- (31) Wood, V.; Panzer, M. J.; Halpert, J. E.; Caruge, J.-M.; Bawendi, M. G.; Bulović, V. Selection of Metal Oxide Charge Transport Layers for Colloidal Quantum Dot LEDs. *ACS Nano* **2009**, *3* (11), 3581-3586.
- (32) Otto, T.; Müller, M.; Mundra, P.; Lesnyak, V.; Demir, H. V.; Gaponik, N.; Eychmüller, A. Colloidal Nanocrystals Embedded in Macrocrytals: Robustness, Photostability, and Color Purity. *Nano Lett.* **2012**, *12* (10), 5348-5354.
- (33) Jun, S.; Lee, J.; Jang, E. Highly Luminescent and Photostable Quantum Dot-Silica Monolith and Its Application to Light-Emitting Diodes. *ACS Nano* **2013**, *7* (2), 1472-1477.
- (34) Shirasaki, Y.; Supran, G. J.; Bawendi, M. G.; Bulović, V. Emergence of Colloidal Quantum-Dot Light-Emitting Technologies. *Nat. Photonics* **2012**, *7* (1), 13-23.
- (35) Talapin, D. V.; Steckel, J. Quantum Dot Light-Emitting Devices. *MRS Bull.* **2013**, *38* (09), 685-691.
- (36) Chung, D.-Y.; Huang, J.; Bradley, D. D. C.; Campbell, A. J. High Performance, Flexible Polymer Light-Emitting Diodes (PLEDs) with Gravure Contact Printed Hole Injection and Light Emitting Layers. *Org. Electron.* **2010**, *11* (6), 1088-1095.
- (37) Chang, S.-C.; Liu, J.; Bharathan, J.; Yang, Y.; Onohara, J.; Kido, J. Multicolor Organic Light-Emitting Diodes Processed by Hybrid Inkjet Printing. *Adv. Mater.* **1999**, *11* (9), 734-737.
- (38) Dabbousi, B. O.; Bawendi, M. G.; Onitsuka, O.; Rubner, M. F. Electroluminescence from CdSe Quantum-Dot/Polymer Composites. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *66* (11), 1316-1318.
- (39) Colvin, V. L.; Schlamp, M. C.; Alivisatos, A. P. Light-Emitting Diodes Made from Cadmium Selenide Nanocrystals and a Semiconducting Polymer. *Nature* **1994**, *370* (6488), 354-357.

- (40) Mattoussi, H.; Radzilowski, L. H.; Dabbousi, B. O.; Thomas, E. L.; Bawendi, M. G.; Rubner, M. F. Electroluminescence from Heterostructures of Poly(phenylene Vinylene) and Inorganic CdSe Nanocrystals. *J. Appl. Phys.* **1998**, *83* (12), 7965-7974.
- (41) Mattoussi, H.; Radzilowski, L. H.; Dabbousi, B. O.; Fogg, D. E.; Schrock, R. R.; Thomas, E. L.; Rubner, M. F.; Bawendi, M. G. Composite Thin Films of CdSe Nanocrystals and a Surface Passivating/Electron Transporting Block Copolymer: Correlations between Film Microstructure by Transmission Electron Microscopy and Electroluminescence. *J. Appl. Phys.* **1999**, *86* (8), 4390-4399.
- (42) Schlamp, M. C.; Peng, X.; Alivisatos, A. P. Improved Efficiencies in Light Emitting Diodes Made with CdSe(CdS) Core/Shell Type Nanocrystals and a Semiconducting Polymer. *J. Appl. Phys.* **1997**, *82* (11), 5837-5842.
- (43) Sun, Q.; Wang, Y. A.; Li, L. S.; Wang, D.; Zhu, T.; Xu, J.; Yang, C.; Li, Y. Bright, Multicoloured Light-Emitting Diodes Based on Quantum Dots. *Nat. Photonics* **2007**, *1* (12), 717-722.
- (44) Qian, L.; Zheng, Y.; Xue, J.; Holloway, P. H. Stable and Efficient Quantum-Dot Light-Emitting Diodes Based on Solution-Processed Multilayer Structures. *Nat. Photonics* **2011**, *5* (9), 543-548.
- (45) Zhang, Y.; Xie, C.; Su, H.; Liu, J.; Pickering, S.; Wang, Y.; Yu, W. W.; Wang, J.; Wang, Y.; Hahm, J.; Dellas, N.; Mohnhey, S. E.; Xu, J. Employing Heavy Metal-Free Colloidal Quantum Dots in Solution-Processed White Light-Emitting Diodes. *Nano Lett.* **2011**, *11* (2), 329-332.
- (46) Tan, Z.; Zhang, F.; Zhu, T.; Xu, J.; Wang, A. Y.; Dixon, J. D.; Li, L.; Zhang, Q.; Mohnhey, S. E.; Ruzyllo, J. Bright and Color-Saturated Emission from Blue Light-Emitting Diodes Based on Solution-Processed Colloidal Nanocrystal Quantum Dots. *Nano Lett.* **2007**, *7* (12), 3803-3807.
- (47) Cho, K.-S.; Lee, E. K.; Joo, W.-J.; Jang, E.; Kim, T.-H.; Lee, S. J.; Kwon, S.-J.; Han, J. Y.; Kim, B.-K.; Choi, B. L.; Kim, J. M. High-Performance Crosslinked Colloidal Quantum-Dot Light-Emitting Diodes. *Nat. Photonics* **2009**, *3* (6), 341-345.
- (48) Stouwdam, J. W.; Janssen, R. A. J. Red, Green, and Blue Quantum Dot LEDs with Solution Processable ZnO Nanocrystal Electron Injection Layers. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18* (16), 1889-1894.
- (49) Lee, K.-H.; Lee, J.-H.; Song, W.-S.; Ko, H.; Lee, C.; Lee, J.-H.; Yang, H. Highly Efficient, Color-Pure, Color-Stable Blue Quantum Dot Light-Emitting Devices. *ACS Nano* **2013**, *7* (8), 7295-7302.
- (50) Kim, J.-H.; Yang, H. All-Solution-Processed, Multilayered CuInS<sub>2</sub>/ZnS Colloidal Quantum-Dot-Based Electroluminescent Device. *Opt. Lett.* **2014**, *39* (17), 5002-6105.
- (51) Schmitz, C.; Thelakkat, M.; Schmidt, H.-W. A Combinatorial Study of the Dependence of Organic LED Characteristics on Layer Thickness. *Adv. Mater.* **1999**, *11* (10), 821-826.
- (52) Benor, A.; Takizawa, S.; Pérez-Bolívar, C.; Anzenbacher, P. Efficiency Improvement of Fluorescent OLEDs by Tuning the Working Function of PEDOT:PSS Using UV-Ozone Exposure. *Org. Electron.* **2010**, *11* (5), 938-945.
- (53) Zhou, Y.; Yuan, Y.; Cao, L.; Zhang, J.; Pang, H.; Lian, J.; Zhou, X. Improved Stability of OLEDs with Mild Oxygen Plasma Treated PEDOT:PSS. *J. Lumin.* **2007**, *122-123*, 602-604.
- (54) Williams, E. L.; Haavisto, K.; Li, J.; Jabbour, G. E. Excimer-Based White Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes with Nearly 100% Internal Quantum Efficiency. *Adv. Mater.* **2007**, *19* (2), 197-202.
- (55) Ben Khalifa, M.; Vaufrey, D.; Tardy, J. Opposing Influence of Hole Blocking Layer and a Doped Transport Layer on the Performance of Heterostructure OLEDs. *Org. Electron.* **2004**, *5* (4), 187-198.
- (56) Bhaumik, S.; Pal, A. J. Light-Emitting Diodes Based on Solution-Processed Nontoxic Quantum Dots: Oxides as Carrier-Transport Layers and Introducing Molybdenum Oxide Nanoparticles as a Hole-Inject Layer. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (14), 11348-11356.
- (57) Shirasaki, Y.; Supran, G. J.; Tisdale, W. A.; Bulović, V. Origin of Efficiency Roll-Off in Colloidal Quantum-Dot Light-Emitting Diodes. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *110* (21), 1-5.
- (58) Caruge, J.-M.; Halpert, J. E.; Bulović, V.; Bawendi, M. G. NiO as an Inorganic Hole-Transporting Layer in Quantum-Dot Light-Emitting Devices. *Nano Lett.* **2006**, *6* (12), 2991-2994.

- (59) Yang, X.; Ma, Y.; Mutlugun, E.; Zhao, Y.; Leck, K. S.; Tan, S. T.; Demir, H. V.; Zhang, Q.; Du, H.; Sun, X. W. Stable, Efficient, and All-Solution-Processed Quantum Dot Light-Emitting Diodes with Double-Sided Metal Oxide Nanoparticle Charge Transport Layers. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6 (1), 495-499.
- (60) Coe, S.; Woo, W.-K.; Bawendi, M.; Bulović, V. Electroluminescence from Single Monolayers of Nanocrystals in Molecular Organic Devices. *Nature* **2002**, 420 (6917), 800-803.
- (61) Dai, X.; Zhang, Z.; Jin, Y.; Niu, Y.; Cao, H.; Liang, X.; Chen, L.; Wang, J.; Peng, X. Solution-Processed, High-Performance Light-Emitting Diodes Based on Quantum Dots. *Nature* **2014**, 515 (7525), 96-99.
- (62) Mashford, B. S.; Nguyen, T.-L.; Wilson, G. J.; Mulvaney, P. All-Inorganic Quantum-Dot Light-Emitting Devices Formed via Low-Cost, Wet-Chemical Processing. *J. Mater. Chem.* **2010**, 20 (1), 167-172.
- (63) Mashford, B. S.; Stevenson, M.; Popovic, Z.; Hamilton, C.; Zhou, Z.; Breen, C.; Steckel, J.; Bulovic, V.; Bawendi, M.; Coe-Sullivan, S.; Kazlas, P. T. High-Efficiency Quantum-Dot Light-Emitting Devices with Enhanced Charge Injection. *Nat. Photonics* **2013**, 7 (5), 407-412.
- (64) Kwak, J.; Bae, W. K.; Lee, D.; Park, I.; Lim, J.; Park, M.; Cho, H.; Woo, H.; Yoon, D. Y.; Char, K.; Lee, S.; Lee, C. Bright and Efficient Full-Color Colloidal Quantum Dot Light-Emitting Diodes Using an Inverted Device Structure. *Nano Lett.* **2012**, 12 (5), 2362-2366.
- (65) Bae, W. K.; Lim, J.; Lee, D.; Park, M.; Lee, H.; Kwak, J.; Char, K.; Lee, C.; Lee, S. R/G/B/Natural White Light Thin Colloidal Quantum Dot-Based Light-Emitting Devices. *Adv. Mater.* **2014**, 26 (37), 6387-6393.
- (66) Knowles, K. E.; Nelson, H. D.; Kilburn, T. B.; Gamelin, D. R. Singlet-Triplet Splittings in the Luminescent Excited States of Colloidal  $\text{Cu}^+:\text{CdSe}$ ,  $\text{Cu}^+:\text{InP}$ , and  $\text{CuInS}_2$  Nanocrystals: Charge-Transfer Configurations and Self-Trapped Excitons. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137 (40), 13138-13147.
- (67) Li, L.; Pandey, A.; Werder, D. J.; Khanal, B. P.; Pietryga, J. M.; Klimov, V. I. Efficient Synthesis of Highly Luminescent Copper Indium Sulfide-Based Core/Shell Nanocrystals with Surprisingly Long-Lived Emission. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133 (5), 1176-1179.
- (68) Zhong, H.; Bai, Z.; Zou, B. Tuning the Luminescence Properties of Colloidal I-III-VI Semiconductor Nanocrystals for Optoelectronics and Biotechnology Applications. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, 3 (21), 3167-3175.
- (69) Meinardi, F.; McDaniel, H.; Carulli, F.; Colombo, A.; Velizhanin, K. A.; Makarov, N. S.; Simonutti, R.; Klimov, V. I.; Brovelli, S. Highly Efficient Large-Area Colourless Luminescent Solar Concentrators Using Heavy-Metal-Free Colloidal Quantum Dots. *Nat. Nanotechnol.* **2015**, 10 (10), 878-885.
- (70) Tran, T. K. C.; Le, Q. P.; Nguyen, Q. L.; Li, L.; Reiss, P. Time-Resolved Photoluminescence Study of  $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$  Nanocrystals. *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* **2010**, 1 (2), 1-5.
- (71) Castro, S. L.; Bailey, S. G.; Raffaele, R. P.; Banger, K. K.; Hepp, A. F. Synthesis and Characterization of Colloidal  $\text{CuInS}_2$  Nanoparticles from a Molecular Single-Source Precursor. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108 (33), 12429-12435.
- (72) Kim, Y.-K.; Ahn, S.-H.; Chung, K.; Cho, Y.-S.; Choi, C.-J. The Photoluminescence of  $\text{CuInS}_2$  Nanocrystals: Effect of Non-Stoichiometry and Surface Modification. *J Mater Chem* **2012**, 22 (4), 1516-1520.
- (73) Leach, A. D. P.; Macdonald, J. E. Optoelectronic Properties of  $\text{CuInS}_2$  Nanocrystals and Their Origin. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, 7 (3), 572-583.
- (74) Nam, D.-E.; Song, W.-S.; Yang, H. Noninjection, One-Pot Synthesis of Cu-Deficient  $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$  Core/Shell Quantum Dots and Their Fluorescent Properties. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, 361 (2), 491-496.
- (75) Chen, B.; Zhong, H.; Zhang, W.; Tan, Z.; 'ao, Li, Y.; Yu, C.; Zhai, T.; Bando, Y.; Yang, S.; Zou, B. Highly Emissive and Color-Tunable  $\text{CuInS}_2$ -Based Colloidal Semiconductor Nanocrystals: Off-

- Stoichiometry Effects and Improved Electroluminescence Performance. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, 22 (10), 2081-2088.
- (76) Kraatz, I. T.; Booth, M.; Whitaker, B. J.; Nix, M. G. D.; Critchley, K. Sub-Bandgap Emission and Intraband Defect-Related Excited-State Dynamics in Colloidal CuInS<sub>2</sub>/ZnS Quantum Dots Revealed by Femtosecond Pump-Dump-Probe Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118 (41), 24102-24109.
- (77) Rice, W. D.; McDaniel, H.; Klimov, V. I.; Crooker, S. A. Magneto-Optical Properties of CuInS<sub>2</sub> Nanocrystals. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, 5 (23), 4105-4109.
- (78) Shen, H.; Lin, Q.; Wang, H.; Qian, L.; Yang, Y.; Titov, A.; Hyvonen, J.; Zheng, Y.; Li, L. S. Efficient and Bright Colloidal Quantum Dot Light-Emitting Diodes via Controlling the Shell Thickness of Quantum Dots. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5 (22), 12011-12016.
- (79) Wang, A.; Shen, H.; Zang, S.; Lin, Q.; Wang, H.; Qian, L.; Niu, J.; Song Li, L. Bright, Efficient, and Color-Stable Violet ZnSe-Based Quantum Dot Light-Emitting Diodes. *Nanoscale* **2015**, 7 (7), 2951-2959.
- (80) Wang, W.; Peng, H.; Chen, S. Highly Transparent Quantum-Dot Light-Emitting Diodes with Sputtered Indium-Tin-Oxide Electrodes. *J. Mater. Chem. C* **2016**, 4 (9), 1838-1841.
- (81) Anikeeva, P. O.; Halpert, J. E.; Bawendi, M. G.; Bulović, V. Electroluminescence from a Mixed Red-Green-Blue Colloidal Quantum Dot Monolayer. *Nano Lett.* **2007**, 7 (8), 2196-2200.
- (82) Lee, K.-H.; Lee, J.-H.; Kang, H.-D.; Park, B.; Kwon, Y.; Ko, H.; Lee, C.; Lee, J.; Yang, H. Over 40 Cd/A Efficient Green Quantum Dot Electroluminescent Device Comprising Uniquely Large-Sized Quantum Dots. *ACS Nano* **2014**, 8 (5), 4893-4901.
- (83) Supran, G. J.; Shirasaki, Y.; Song, K. W.; Caruge, J.-M.; Kazlas, P. T.; Coe-Sullivan, S.; Andrew, T. L.; Bawendi, M. G.; Bulović, V. QLEDs for Displays and Solid-State Lighting. *MRS Bull.* **2013**, 38 (09), 703-711.
- (84) Anikeeva, P. O.; Halpert, J. E.; Bawendi, M. G.; Bulović, V. Quantum Dot Light-Emitting Devices with Electroluminescence Tunable over the Entire Visible Spectrum. *Nano Lett.* **2009**, 9 (7), 2532-2536.
- (85) Han, T.-H.; Lee, Y.; Choi, M.-R.; Woo, S.-H.; Bae, S.-H.; Hong, B. H.; Ahn, J.-H.; Lee, T.-W. Extremely Efficient Flexible Organic Light-Emitting Diodes with Modified Graphene Anode. *Nat. Photonics* **2012**, 6 (2), 105-110.
- (86) Galagan, Y.; J.M. Rubingh, J.-E.; Andriessen, R.; Fan, C.-C.; W.M. Blom, P.; C. Veenstra, S.; M. Kroon, J. ITO-Free Flexible Organic Solar Cells with Printed Current Collecting Grids. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, 95 (5), 1339-1343.
- (87) Bae, S.; Kim, H.; Lee, Y.; Xu, X.; Park, J.-S.; Zheng, Y.; Balakrishnan, J.; Lei, T.; Ri Kim, H.; Song, Y. I.; Kim, Y.-J.; Kim, K. S.; Özyilmaz, B.; Ahn, J.-H.; Hong, B. H.; Iijima, S. Roll-to-Roll Production of 30-Inch Graphene Films for Transparent Electrodes. *Nat. Nanotechnol.* **2010**, 5 (8), 574-578.
- (88) Sun, T.; Wang, Z. L.; Shi, Z. J.; Ran, G. Z.; Xu, W. J.; Wang, Z. Y.; Li, Y. Z.; Dai, L.; Qin, G. G. Multilayered Graphene Used as Anode of Organic Light Emitting Devices. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, 96 (13), 1-3.
- (89) Wu, J.; Agrawal, M.; Becerril, H. A.; Bao, Z.; Liu, Z.; Chen, Y.; Peumans, P. Organic Light-Emitting Diodes on Solution-Processed Graphene Transparent Electrodes. *ACS Nano* **2010**, 4 (1), 43-48.
- (90) Jo, G.; Choe, M.; Lee, S.; Park, W.; Kahng, Y. H.; Lee, T. The Application of Graphene as Electrodes in Electrical and Optical Devices. *Nanotechnology* **2012**, 23 (11), 1-19.
- (91) Klekachev, A. V.; Kuznetsov, S. N.; Asselberghs, I.; Cantoro, M.; Hun Mun, J.; Jin Cho, B.; Stesmans, A. L.; Heyns, M. M.; De Gendt, S. Graphene as Anode Electrode for Colloidal Quantum Dots Based Light Emitting Diodes. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, 103 (4), 1-5.
- (92) Jang, I.; Kim, J.; Ippen, C.; Greco, T.; Oh, M. S.; Lee, J.; Kim, W. K.; Wedel, A.; Han, C. J.; Park, S. K. Inverted InP Quantum Dot Light-Emitting Diodes Using Low-Temperature Solution-Processed Metal-oxide as an Electron Transport Layer. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2015**, 54 (2S), 1-5.
- (93) Wang, H. C.; Zhang, H.; Chen, H. Y.; Yeh, H. C.; Tseng, M. R.; Chung, R. J.; Chen, S.; Liu, R. S. Cadmium-Free InP/ZnSeS/ZnS Heterostructure-Based Quantum Dot Light-Emitting Diodes with

- a ZnMgO Electron Transport Layer and a Brightness of Over 10 000 Cd M<sup>-2</sup>. *Small* **2017**, 13 (13), 1-7.
- (94) Lim, J.; Bae, W. K.; Lee, D.; Nam, M. K.; Jung, J.; Lee, C.; Char, K.; Lee, S. InP@ZnSeS, Core@Composition Gradient Shell Quantum Dots with Enhanced Stability. *Chem. Mater.* **2011**, 23 (20), 4459-4463.
- (95) Lim, J.; Park, M.; Bae, W. K.; Lee, D.; Lee, S.; Lee, C.; Char, K. Highly Efficient Cadmium-Free Quantum Dot Light-Emitting Diodes Enabled by the Direct Formation of Excitons within InP@ZnSeS Quantum Dots. *ACS Nano* **2013**, 7 (10), 9019-9026.
- (96) Altıntaş, Y.; Talpur, M. Y.; Ünlü, M.; Mutlugün, E. Highly Efficient Cd-Free Alloyed Core/Shell Quantum Dots with Optimized Precursor Concentrations. *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120 (14), 7885-7892.
- (97) Ippen, C.; Greco, T.; Kim, Y.; Kim, J.; Oh, M. S.; Han, C. J.; Wedel, A. ZnSe/ZnS Quantum Dots as Emitting Material in Blue QD-LEDs with Narrow Emission Peak and Wavelength Tunability. *Org. Electron.* **2014**, 15 (1), 126-131.
- (98) Ji, W.; Jing, P.; Fan, Y.; Zhao, J.; Wang, Y.; Kong, X. Cadmium-Free Quantum Dot Light Emitting Devices: Energy-Transfer Realizing Pure Blue Emission. *Opt. Lett.* **2012**, 38 (1), 7-9.
- (99) Lin, Q.; Shen, H.; Wang, H.; Wang, A.; Niu, J.; Qian, L.; Guo, F.; Li, L. S. Cadmium-Free Quantum Dots Based Violet Light-Emitting Diodes: High-Efficiency and Brightness via Optimization of Organic Hole Transport Layers. *Org. Electron.* **2015**, 25, 178-183.
- (100) Kim, J.-H.; Yang, H. High-Efficiency Cu-In-S Quantum-Dot-Light-Emitting Device Exceeding 7%. *Chem. Mater.* **2016**, 28 (17), 6329-6335.
- (101) Nose, K.; Soma, Y.; Omata, T.; Otsuka-Yao-Matsuo, S. Synthesis of Ternary CuInS<sub>2</sub> Nanocrystals; Phase Determination by Complex Ligand Species. *Chem. Mater.* **2009**, 21 (13), 2607-2613.
- (102) Chuang, P.-H.; Lin, C. C.; Liu, R.-S. Emission-Tunable CuInS<sub>2</sub>/ZnS Quantum Dots: Structure, Optical Properties, and Application in White Light-Emitting Diodes with High Color Rendering Index. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6 (17), 15379-15387.
- (103) Park, S. H.; Hong, A.; Kim, J.-H.; Yang, H.; Lee, K.; Jang, H. S. Highly Bright Yellow-Green-Emitting CuInS<sub>2</sub> Colloidal Quantum Dots with Core/Shell/Shell Architecture for White Light-Emitting Diodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7 (12), 6764-6771.
- (104) Tan, Z.; Zhang, Y.; Xie, C.; Su, H.; Liu, J.; Zhang, C.; Dellas, N.; Mohny, S. E.; Wang, Y.; Wang, J.; Xu, J. Near-Band-Edge Electroluminescence from Heavy-Metal-Free Colloidal Quantum Dots. *Adv. Mater.* **2011**, 23 (31), 3553-3558.
- (105) Zhong, H.; Zhou, Y.; Ye, M.; He, Y.; Ye, J.; He, C.; Yang, C.; Li, Y. Controlled Synthesis and Optical Properties of Colloidal Ternary Chalcogenide CuInS<sub>2</sub> Nanocrystals. *Chem. Mater.* **2008**, 20 (20), 6434-6443.
- (106) Kim, J.-H.; Lee, K.-H.; Kang, H.-D.; Park, B.; Hwang, J. Y.; Jang, H. S.; Do, Y. R.; Yang, H. Fabrication of a White Electroluminescent Device Based on Bilayered Yellow and Blue Quantum Dots. *Nanoscale* **2015**, 7 (12), 5363-5370.
- (107) Lee, K.-H.; Han, C.-Y.; Kang, H.-D.; Ko, H.; Lee, C.; Lee, J.; Myoung, N.; Yim, S.-Y.; Yang, H. Highly Efficient, Color-Reproducible Full-Color Electroluminescent Devices Based on Red/Green/Blue Quantum Dot-Mixed Multilayer. *ACS Nano* **2015**, 9 (11), 10941-10949.
- (108) Sun, C.; Zhang, Y.; Wang, Y.; Liu, W.; Kalytchuk, S.; Kershaw, S. V.; Zhang, T.; Zhang, X.; Zhao, J.; Yu, W. W.; Rogach, A. L. High Color Rendering Index White Light Emitting Diodes Fabricated from a Combination of Carbon Dots and Zinc Copper Indium Sulfide Quantum Dots. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, 104 (26), 1-4.
- (109) Kim, H.-M.; Kim, J.; Lee, J.; Jang, J. Inverted Quantum-Dot Light Emitting Diode Using Solution Processed P-Type WOX Doped PEDOT:PSS and Li Doped ZnO Charge Generation Layer. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7 (44), 24592-24600.
- (110) Peng, X.; Schlamp, M. C.; Kadavanich, A. V.; Alivisatos, A. P. Epitaxial Growth of Highly Luminescent CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals with Photostability and Electronic Accessibility. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119 (30), 7019-7029.

- (111) Xin, S. H.; Wang, P. D.; Yin, A.; Kim, C.; Dobrowolska, M.; Merz, J. L.; Furdyna, J. K. Formation of Self-assembling CdSe Quantum Dots on ZnSe by Molecular Beam Epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 69 (25), 3884-3886.
- (112) Colletti, L. P. Formation of Thin Films of CdTe, CdSe, and CdS by Electrochemical Atomic Layer Epitaxy. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, 145 (5), 1442-1449.
- (113) Grün, M.; Hetterich, M.; Becker, U.; Giessen, H.; Klingshirn, C. Wurtzite-Type CdS and CdSe Epitaxial Layers I. Growth and Characterization. *J. Cryst. Growth* **1994**, 141 (1-2), 68-74.
- (114) Bae, W. K.; Char, K.; Hur, H.; Lee, S. Single-Step Synthesis of Quantum Dots with Chemical Composition Gradients. *Chem. Mater.* **2008**, 20 (2), 531-539.
- (115) Lim, J.; Jun, S.; Jang, E.; Baik, H.; Kim, H.; Cho, J. Preparation of Highly Luminescent Nanocrystals and Their Application to Light-Emitting Diodes. *Adv. Mater.* **2007**, 19 (15), 1927-1932.
- (116) Chen, O.; Zhao, J.; Chauhan, V. P.; Cui, J.; Wong, C.; Harris, D. K.; Wei, H.; Han, H.-S.; Fukumura, D.; Jain, R. K.; Bawendi, M. G. Compact High-Quality CdSe-CdS Core-shell Nanocrystals with Narrow Emission Linewidths and Suppressed Blinking. *Nat. Mater.* **2013**, 12 (5), 445-451.
- (117) Dabbousi, B. O.; Rodriguez-Viejo, J.; Mikulec, F. V.; Heine, J. R.; Mattoussi, H.; Ober, R.; Jensen, K. F.; Bawendi, M. G. (CdSe)ZnS Core-Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101 (46), 9463-9475.
- (118) Qu, L.; Peng, X. Control of Photoluminescence Properties of CdSe Nanocrystals in Growth. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124 (9), 2049-2055.
- (119) Shan, W.; Walukiewicz, W.; Ager, J. W.; Yu, K. M.; Wu, J.; Haller, E. E. Pressure Dependence of the Fundamental Band-Gap Energy of CdSe. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 84 (1), 67-69.
- (120) Yang, Y. A.; Wu, H.; Williams, K. R.; Cao, Y. C. Synthesis of CdSe and CdTe Nanocrystals without Precursor Injection. *Angew. Chem.* **2005**, 117 (41), 6870-6873.
- (121) Deng, Z.; Cao, L.; Tang, F.; Zou, B. A New Route to Zinc-Blende CdSe Nanocrystals: Mechanism and Synthesis. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109 (35), 16671-16675.
- (122) Samarth, N.; Luo, H.; Furdyna, J. K.; Qadri, S. B.; Lee, Y. R.; Ramdas, A. K.; Otsuka, N. Growth of Cubic (Zinc Blende) CdSe by Molecular Beam Epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* **1989**, 54 (26), 2680-2682.
- (123) Cao, Y. C.; Wang, J. One-Pot Synthesis of High-Quality Zinc-Blende CdS Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126 (44), 14336-14337.
- (124) Klöckl, I. *Chemie der Farbmittel*; De Gruyter, **2015**.
- (125) Bawendi, M. G.; Kortan, A. R.; Steigerwald, M. L.; Brus, L. E. X-ray Structural Characterization of Larger CdSe Semiconductor Clusters. *J. Chem. Phys.* **1989**, 91 (11), 7282-7290.
- (126) Hotje, U.; Rose, C.; Binnewies, M. Lattice Constants and Molar Volume in the System ZnS, ZnSe, CdS, CdSe. *Solid State Sci.* **2003**, 5 (9), 1259-1262.
- (127) Altintas, Y.; Genc, S.; Talpur, M. Y.; Mutlugun, E. CdSe/ZnS Quantum Dot Films for High Performance Flexible Lighting and Display Applications. *Nanotechnology* **2016**, 27 (29), 1-9.
- (128) Kale, R. B.; Lokhande, C. D. Band Gap Shift, Structural Characterization and Phase Transformation of CdSe Thin Films from Nanocrystalline Cubic to Nanorod Hexagonal on Air Annealing. *Semicond. Sci. Technol.* **2005**, 20 (1), 1-9.
- (129) Lade, S. J.; Uplane, M. D.; Lokhande, C. D. Photoelectrochemical Properties of CdX (X=S, Se, Te) Films Electrodeposited from Aqueous and Non-Aqueous Baths. *Mater. Chem. Phys.* **2001**, 68 (1-3), 36-41.
- (130) Hernández-Calderón, I. Optical Properties and Electronic Structure of Wide Band Gap II-VI Semiconductors. In *II-VI Semiconductor Materials and their Applications*; Tamargo, I., Ed.; Optoelectronic Properties of Semiconductors and Superlattices; Taylor and Francis New York, **2002**; 12, 113-170.
- (131) Dai, Q.; Song, Y.; Li, D.; Chen, H.; Kan, S.; Zou, B.; Wang, Y.; Deng, Y.; Hou, Y.; Yu, S.; Chen, L.; Liu, B.; Zou, G. Temperature Dependence of Band Gap in CdSe Nanocrystals. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, 439 (1-3), 65-68.
- (132) Booth, M. Synthesis and Characterisation of CuInS<sub>2</sub> Quantum Dots. Dissertation, University of Leeds, **2014**.

- (133) *Mit Freundlicher Genehmigung von Franziska Muckel.*
- (134) Ekimov, A. I.; Kudryavtsev, I. A.; Efros, A. L.; Yazeva, T. V.; Hache, F.; Schanne-Klein, M. C.; Rodina, A. V.; Ricard, D.; Flytzanis, C. Absorption and Intensity-Dependent Photoluminescence Measurements on CdSe Quantum Dots: Assignment of the First Electronic Transitions. *J. Opt. Soc. Am. B* **1993**, *10* (1), 100-107.
- (135) Klimov, V. I. *Nanocrystal Quantum Dots*, 2nd ed.; Boca Raton: Boca Raton, 2010.
- (136) Brus, L. Electronic Wave Functions in Semiconductor Clusters: Experiment and Theory. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90* (12), 2555-2560.
- (137) Norris, D. J.; Bawendi, M. G. Measurement and Assignment of the Size-Dependent Optical Spectrum in CdSe Quantum Dots. *Phys. Rev. B* **1996**, *53* (24), 16338-16346.
- (138) Katz, D.; Wizansky, T.; Millo, O.; Rothenberg, E.; Mokari, T.; Banin, U. Size-Dependent Tunneling and Optical Spectroscopy of CdSe Quantum Rods. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89* (8), 1-4.
- (139) Bozyigit, D.; Wood, V. Challenges and Solutions for High-Efficiency Quantum Dot-Based LEDs. *MRS Bull.* **2013**, *38* (09), 731-736.
- (140) Qin, H.; Niu, Y.; Meng, R.; Lin, X.; Lai, R.; Fang, W.; Peng, X. Single-Dot Spectroscopy of Zinc-Blende CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals: Nonblinking and Correlation with Ensemble Measurements. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (1), 179-187.
- (141) Cragg, G. E.; Efros, A. L. Suppression of Auger Processes in Confined Structures. *Nano Lett.* **2010**, *10* (1), 313-317.
- (142) García-Santamaría, F.; Chen, Y.; Vela, J.; Schaller, R. D.; Hollingsworth, J. A.; Klimov, V. I. Suppressed Auger Recombination in "Giant" Nanocrystals Boosts Optical Gain Performance. *Nano Lett.* **2009**, *9* (10), 3482-3488.
- (143) García-Santamaría, F.; Brovelli, S.; Viswanatha, R.; Hollingsworth, J. A.; Htoon, H.; Crooker, S. A.; Klimov, V. I. Breakdown of Volume Scaling in Auger Recombination in CdSe/CdS Heteronano-crystals: The Role of the Core-Shell Interface. *Nano Lett.* **2011**, *11* (2), 687-693.
- (144) Klimov, V. I. Quantization of Multiparticle Auger Rates in Semiconductor Quantum Dots. *Science* **2000**, *287* (5455), 1011-1013.
- (145) Trager-Cowan, C.; Parbrook, P. J.; Henderson, B.; O'Donnell, K. P. Band Alignments in Zn(Cd)S(Se) Strained Layer Superlattices. *Semicond. Sci. Technol.* **1992**, *7* (4), 536-541.
- (146) Delikanli, S.; Akgul, M. Z.; Murphy, J. R.; Barman, B.; Tsai, Y.; Scrase, T.; Zhang, P.; Bozok, B.; Hernández-Martínez, P. L.; Christodoulides, J.; Cartwright, A. N.; Petrou, A.; Demir, H. V. Mn<sup>2+</sup>-Doped CdSe/CdS Core/Multishell Colloidal Quantum Wells Enabling Tunable Carrier-Dopant Exchange Interactions. *ACS Nano* **2015**, *9* (12), 12473-12479.
- (147) Pandey, A.; Guyot-Sionnest, P. Intraband Spectroscopy and Band Offsets of Colloidal II-VI Core/Shell Structures. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127* (10), 1-10.
- (148) Li, J.; Wang, L.-W. First Principle Study of Core/Shell Structure Quantum Dots. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84* (18), 3648-3650.
- (149) Bozyigit, D.; Yarema, O.; Wood, V. Origins of Low Quantum Efficiencies in Quantum Dot LEDs. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23* (24), 3024-3029.
- (150) Pal, B. N.; Ghosh, Y.; Brovelli, S.; Laocharoensuk, R.; Klimov, V. I.; Hollingsworth, J. A.; Htoon, H. "Giant" CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystal Quantum Dots As Efficient Electroluminescent Materials: Strong Influence of Shell Thickness on Light-Emitting Diode Performance. *Nano Lett.* **2012**, *12* (1), 331-336.
- (151) Aldakov, D.; Lefrançois, A.; Reiss, P. Ternary and Quaternary Metal Chalcogenide Nanocrystals: Synthesis, Properties and Applications. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1* (24), 3756-3776.
- (152) Österreicher, I. Oberflächenspektroskopische Charakterisierung von CuInS<sub>2</sub>-Dünnschichten. Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen, **2003**.
- (153) Hahn, H.; Frank, G.; Klingler, W.; Meyer, A.-D.; Störger, G. Untersuchungen über ternäre Chalkogenide: Über einige ternäre Chalkogenide mit Chalkopyritstruktur. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1953**, *271* (3-4), 153-170.



- (154) Jaffe, J. E.; Zunger, A. Theory of the Band-Gap Anomaly in AB C<sub>2</sub> Chalcopyrite Semiconductors. *Phys. Rev. B* **1984**, 29 (4), 1882-1906.
- (155) Alonso, M. I.; Wakita, K.; Pascual, J.; Garriga, M.; Yamamoto, N. Optical Functions and Electronic Structure of CuInSe<sub>2</sub>, CuGaSe<sub>2</sub>, CuInS<sub>2</sub>, and CuGaS<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B* **2001**, 63 (7), 1-27.
- (156) Kilday, D. G.; Margaritondo, G.; Cizek, T. F.; Deb, S. K.; Wei, S.-H.; Zunger, A. Common-Anion Rule and Its Limits: Photoemission Studies of Cu In X Ga 1 – X Se 2 -Ge and Cu X Ag 1 – X In Se 2 -Ge Interfaces. *Phys. Rev. B* **1987**, 36 (17), 9388-9391.
- (157) Shay, J. L.; Wernick, J. H. *Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties, and Applications*, 1st ed.; International series of monographs in the science of the solid state, v. 7; Pergamon Press: Oxford, New York, **1975**.
- (158) Tsuji, I.; Kato, H.; Kudo, A. Photocatalytic Hydrogen Evolution on ZnS–CuInS<sub>2</sub>–AgInS<sub>2</sub> Solid Solution Photocatalysts with Wide Visible Light Absorption Bands. *Chem. Mater.* **2006**, 18 (7), 1969-1975.
- (159) Jaffe, J. E.; Zunger, A. Electronic Structure of the Ternary Chalcopyrite Semiconductors CuAl S<sub>2</sub>, CuGa S<sub>2</sub>, CuIn S<sub>2</sub>, CuAl Se<sub>2</sub>, CuGa Se<sub>2</sub>, and CuIn Se<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B* **1983**, 28 (10), 5822-5847.
- (160) Enzenhofer, T. Festkörperreaktionen und Diffusionsprozesse bei der schnellen Bildung von Halbleiterschichten im System Cu-In-S. Technische Universität Berlin June 8, **2007**.
- (161) Pan, D.; An, L.; Sun, Z.; Hou, W.; Yang, Y.; Yang, Z.; Lu, Y. Synthesis of Cu–In–S Ternary Nanocrystals with Tunable Structure and Composition. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130 (17), 5620-5621.
- (162) Hsu, T. M. Study of CuInS<sub>2</sub> Grown by the Traveling-heater Method by Electrolyte Electroreflectance. *J. Appl. Phys.* **1986**, 59 (7), 2538-2540.
- (163) Hsu, T. M.; Lin, J. H. Anomalous Temperature-Dependent Band Gaps in CuInS<sub>2</sub> Studied by Surface-Barrier Electroreflectance. *Phys. Rev. B* **1988**, 37 (8), 4106-4110.
- (164) Park, J.; Kim, S.-W. CuInS<sub>2</sub>/ZnS Core/Shell Quantum Dots by Cation Exchange and Their Blue-Shifted Photoluminescence. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21 (11), 3745-3750.
- (165) Omata, T.; Nose, K.; Otsuka-Yao-Matsuo, S. Size Dependent Optical Band Gap of Ternary I-III-VI<sub>2</sub> Semiconductor Nanocrystals. *J. Appl. Phys.* **2009**, 105 (7), 1-5.
- (166) Zhong, H.; Lo, S. S.; Mirkovic, T.; Li, Y.; Ding, Y.; Li, Y.; Scholes, G. D. Noninjection Gram-Scale Synthesis of Monodisperse Pyramidal CuInS<sub>2</sub> Nanocrystals and Their Size-Dependent Properties. *ACS Nano* **2010**, 4 (9), 5253-5262.
- (167) Nam, D.-E.; Song, W.-S.; Yang, H. Facile, Air-Insensitive Solvothermal Synthesis of Emission-Tunable CuInS<sub>2</sub>/ZnS Quantum Dots with High Quantum Yields. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21 (45), 18220-18226.
- (168) Knowles, K. E.; Hartstein, K. H.; Kilburn, T. B.; Marchioro, A.; Nelson, H. D.; Whitham, P. J.; Gamelin, D. R. Luminescent Colloidal Semiconductor Nanocrystals Containing Copper: Synthesis, Photophysics, and Applications. *Chem. Rev.* **2016**, 116 (18), 10820-10851.
- (169) Xie, R.; Rutherford, M.; Peng, X. Formation of High-Quality I–III–VI Semiconductor Nanocrystals by Tuning Relative Reactivity of Cationic Precursors. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (15), 5691-5697.
- (170) Song, W.-S.; Kim, J.-H.; Lee, J.-H.; Lee, H.-S.; Do, Y. R.; Yang, H. Synthesis of Color-Tunable Cu-In-Ga-S Solid Solution Quantum Dots with High Quantum Yields for Application to White Light-Emitting Diodes. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22 (41), 21901-21908.
- (171) So, D.; Konstantatos, G. Thiol-Free Synthesized Copper Indium Sulfide Nanocrystals as Optoelectronic Quantum Dot Solids. *Chem. Mater.* **2015**, 27 (24), 8424-8432.
- (172) Song, W.-S.; Yang, H. Fabrication of White Light-Emitting Diodes Based on Solvothermally Synthesized Copper Indium Sulfide Quantum Dots as Color Converters. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, 100 (18), 1-4.
- (173) Nakamura, H.; Kato, W.; Uehara, M.; Nose, K.; Omata, T.; Otsuka-Yao-Matsuo, S.; Miyazaki, M.; Maeda, H. Tunable Photoluminescence Wavelength of Chalcopyrite CuInS<sub>2</sub>-Based Semiconductor Nanocrystals Synthesized in a Colloidal System. *Chem. Mater.* **2006**, 18 (14), 3330-3335.

- (174) Talapin, D. V.; Rogach, A. L.; Kornowski, A.; Haase, M.; Weller, H. Highly Luminescent Monodisperse CdSe and CdSe/ZnS Nanocrystals Synthesized in a Hexadecylamine–Trioctylphosphine Oxide–Trioctylphosphine Mixture. *Nano Lett.* **2001**, *1* (4), 207-211.
- (175) Demir, H. V.; Nizamoglu, S.; Erdem, T.; Mutlugun, E.; Gaponik, N.; Eychmüller, A. Quantum Dot Integrated LEDs Using Photonic and Excitonic Color Conversion. *Nano Today* **2011**, *6* (6), 632-647.
- (176) Nose, K.; Omata, T.; Otsuka-Yao-Matsuo, S. Colloidal Synthesis of Ternary Copper Indium Diselenide Quantum Dots and Their Optical Properties. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (9), 3455-3460.
- (177) Yu, P. Y.; Cardona, M. *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*, 3., and enl. ed., 3., print.; Springer: Berlin, **2005**.
- (178) Thomas, D. G.; Hopfield, J. J.; Augustyniak, W. M. Kinetics of Radiative Recombination at Randomly Distributed Donors and Acceptors. *Phys. Rev.* **1965**, *140* (1A), 202-220.
- (179) Omata, T.; Nose, K.; Kurimoto, K.; Kita, M. Electronic Transition Responsible for Size-Dependent Photoluminescence of Colloidal CuInS<sub>2</sub> Quantum Dots. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2* (33), 6867-6872.
- (180) Binsma, J. J. M.; Giling, L. J.; Bloem, J. Luminescence of CuInS<sub>2</sub>. *J. Lumin.* **1982**, *27* (1), 35-53.
- (181) Ueng, H. Y.; Hwang, H. L. The Defect Structure of CuInS<sub>2</sub>. Part I: Intrinsic Defects. *J. Phys. Chem. Solids* **1989**, *50* (12), 1297-1305.
- (182) Wakita, K.; Hirooka, H.; Yasuda, S.; Fujita, F.; Yamamoto, N. Resonant Raman Scattering and Luminescence in CuInS<sub>2</sub> Crystals. *J. Appl. Phys.* **1998**, *83* (1), 443-447.
- (183) Wakita, K.; Fujita, F.; Yamamoto, N. Photoluminescence Excitation Spectra of CuInS<sub>2</sub> Crystals. *J. Appl. Phys.* **2001**, *90* (3), 1292-1296.
- (184) Uehara, M.; Watanabe, K.; Tajiri, Y.; Nakamura, H.; Maeda, H. Synthesis of CuInS<sub>2</sub> Fluorescent Nanocrystals and Enhancement of Fluorescence by Controlling Crystal Defect. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129* (13), 1-6.
- (185) Morkoç, H.; Özgür, Ü. *Zinc Oxide : Fundamentals, Materials and Device Technology*; Wiley-VCH: Weinheim, **2009**.
- (186) C. F. Klingshirn; A. Waag; A. Hoffman; J. Geurts. *Zinc Oxide: From Fundamental Properties towards Novel Applications*; Springer Science & Business Media: Berlin ;Heidelberg, **2010**; 120.
- (187) Tsukazaki, A.; Ohtomo, A.; Onuma, T.; Ohtani, M.; Makino, T.; Sumiya, M.; Ohtani, K.; Chichibu, S. F.; Fuke, S.; Segawa, Y.; Ohno, H.; Koinuma, H.; Kawasaki, M. Repeated Temperature Modulation Epitaxy for P-Type Doping and Light-Emitting Diode Based on ZnO. *Nat. Mater.* **2004**, *4* (1), 42-46.
- (188) Meyer, B. K.; Alves, H.; Hofmann, D. M.; Kriegseis, W.; Forster, D.; Bertram, F.; Christen, J.; Hoffmann, A.; Straßburg, M.; Dworzak, M.; Haboeck, U.; Rodina, A. V. Bound Exciton and Donor-acceptor Pair Recombinations in ZnO. *Phys. Status Solidi B* **2004**, *241* (2), 231-260.
- (189) Klingshirn, C. ZnO: Material, Physics and Applications. *ChemPhysChem* **2007**, *8* (6), 782-803.
- (190) Ou, Q.; Matsuda, T.; Mesko, M.; Ogino, A.; Nagatsu, M. Cathodoluminescence Property of ZnO Nanophosphors Prepared by Laser Ablation. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2008**, *47* (1), 389-393.
- (191) Bagnall, D. M.; Chen, Y. F.; Zhu, Z.; Yao, T.; Shen, M. Y.; Goto, T. High Temperature Excitonic Stimulated Emission from ZnO Epitaxial Layers. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73* (8), 1038-1040.
- (192) Joo, J.; Kwon, S. G.; Yu, J. H.; Hyeon, T. Synthesis of ZnO Nanocrystals with Cone, Hexagonal Cone, and Rod Shapes via Non-Hydrolytic Ester Elimination Sol-Gel Reactions. *Adv. Mater.* **2005**, *17* (15), 1873-1877.
- (193) Jagadish, C.; Pearton, S. *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures : Processing, Properties and Applications*; Elsevier: Amsterdam ;London, **2006**.
- (194) Chiu, S.-P.; Lin, Y.-H.; Lin, J.-J. Electrical Conduction Mechanisms in Natively Doped ZnO Nanowires. *Nanotechnology* **2009**, *20* (1), 1-8.

- (195) Hu, Y.; Liu, Y.; Li, W.; Gao, M.; Liang, X.; Li, Q.; Peng, L.-M. Observation of a 2D Electron Gas and the Tuning of the Electrical Conductance of ZnO Nanowires by Controllable Surface Band-Bending. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19* (15), 2380-2387.
- (196) Tsai, L.-T.; Chiu, S.-P.; Lu, J. G.; Lin, J.-J. Electrical Conduction Mechanisms in Natively Doped ZnO Nanowires (II). *Nanotechnology* **2010**, *21* (14), 1-5.
- (197) S. Bubel. Feldeffekttransistoren aus nanopartikulärem Zinkoxid, Technische Universität Darmstadt: Darmstadt, **2009**.
- (198) Senger, R. T.; Bajaj, K. K. Optical Properties of Confined Polaronic Excitons in Spherical Ionic Quantum Dots. *Phys. Rev. B* **2003**, *68* (4), 1-8.
- (199) Zhang, L.; Yin, L.; Wang, C.; Jun, N.; Qi, Y.; Xiang, D. Origin of Visible Photoluminescence of ZnO Quantum Dots: Defect-Dependent and Size-Dependent. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (21), 9651-9658.
- (200) Xu, W.; Tan, F.; Liu, Q.; Liu, X.; Jiang, Q.; Wei, L.; Zhang, W.; Wang, Z.; Qu, S.; Wang, Z. Efficient PbS QD Solar Cell with an Inverted Structure. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2017**, *159*, 503-509.
- (201) Nozik, A. J. Quantum Dot Solar Cells. *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures* **2002**, *14* (1-2), 115-120.
- (202) Crisp, R. W.; Pach, G. F.; Kurley, J. M.; France, R. M.; Reese, M. O.; Nanayakkara, S. U.; MacLeod, B. A.; Talapin, D. V.; Beard, M. C.; Luther, J. M. Tandem Solar Cells from Solution-Processed CdTe and PbS Quantum Dots Using a ZnTe-ZnO Tunnel Junction. *Nano Lett.* **2017**, *17* (2), 1020-1027.
- (203) Chopra, S. S.; Theis, T. L. Comparative Cradle-to-Gate Energy Assessment of Indium Phosphide and Cadmium Selenide Quantum Dot Displays. *Env. Sci Nano* **2017**, *4* (1), 244-254.
- (204) Kim, T.-H.; Cho, K.-S.; Lee, E. K.; Lee, S. J.; Chae, J.; Kim, J. W.; Kim, D. H.; Kwon, J.-Y.; Amaratunga, G.; Lee, S. Y.; Choi, B. L.; Kuk, Y.; Kim, J. M.; Kim, K. Full-Colour Quantum Dot Displays Fabricated by Transfer Printing. *Nat. Photonics* **2011**, *5* (3), 176-182.
- (205) Kang, Y.; Song, Z.; Jiang, X.; Yin, X.; Fang, L.; Gao, J.; Su, Y.; Zhao, F. Quantum Dots for Wide Color Gamut Displays from Photoluminescence to Electroluminescence. *Nanoscale Res. Lett.* **2017**, *12* (1), 1-8.
- (206) Dai, H.; Zhang, X.; Sun, X.; Zhao, J.; Tang, L. Enhanced Electroluminescence of All-Inorganic Colloidal Quantum Dot Light-Emitting Diode by Optimising the MoO<sub>3</sub> Intermediate Layer. *Micro Nano Lett.* **2014**, *9* (6), 421-424.
- (207) Ouyang, J.; Chu, C.-W.; Chen, F.-C.; Xu, Q.; Yang, Y. High-Conductivity Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrene Sulfonate) Film and Its Application in Polymer Optoelectronic Devices. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15* (2), 203-208.
- (208) Görrn, P. *Transparente Elektronik für Aktiv-Matrix-Displays*, 1. Aufl.; Cuvillier: Göttingen, 2008.
- (209) Artemyev, M. V.; Sperling, V.; Woggon, U. Electroluminescence in Thin Solid Films of Closely Packed CdS Nanocrystals. *J. Appl. Phys.* **1997**, *81* (10), 6975-6977.
- (210) Li, Z. R. *Organic Light-Emitting Materials and Devices*, 2nd ed.; CRC Press Taylor & Francis Group, **2015**.
- (211) Zhao, J.; Bardecker, J. A.; Munro, A. M.; Liu, M. S.; Niu, Y.; Ding, I.-K.; Luo, J.; Chen, B.; Jen, A. K.-Y.; Ginger, D. S. Efficient CdSe/CdS Quantum Dot Light-Emitting Diodes Using a Thermally Polymerized Hole Transport Layer. *Nano Lett.* **2006**, *6* (3), 463-467.
- (212) Hikmet, R. A. M.; Talapin, D. V.; Weller, H. Study of Conduction Mechanism and Electroluminescence in CdSe/ZnS Quantum Dot Composites. *J. Appl. Phys.* **2003**, *93* (6), 3509-3514.
- (213) Zhao, J.; Zhang, J.; Jiang, C.; Bohnenberger, J.; Basché, T.; Mews, A. Electroluminescence from Isolated CdSe/ZnS Quantum Dots in Multilayered Light-Emitting Diodes. *J. Appl. Phys.* **2004**, *96* (6), 3206-3210.
- (214) Castan, A.; Kim, H.-M.; Jang, J. All-Solution-Processed Inverted Quantum-Dot Light-Emitting Diodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (4), 2508-2515.
- (215) Wu, F.; Hu, L.; Zhang, B.; Li, R.; Wu, H. Quantum-Dot Blue Light Emitting Diodes Utilizing Organic/Inorganic Hybrid Structures. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2015**, *54* (2S), 1-4.

- (216) Kim, N.-Y.; Hong, S.-H.; Kang, J.-W.; Myoung, N.; Yim, S.-Y.; Jung, S.; Lee, K.; Tu, C. W.; Park, S.-J. Localized Surface Plasmon-Enhanced Green Quantum Dot Light-Emitting Diodes Using Gold Nanoparticles. *RSC Adv* **2015**, 5 (25), 19624-19629.
- (217) Kong, Y. L.; Tamargo, I. A.; Kim, H.; Johnson, B. N.; Gupta, M. K.; Koh, T.-W.; Chin, H.-A.; Steingart, D. A.; Rand, B. P.; McAlpine, M. C. 3D Printed Quantum Dot Light-Emitting Diodes. *Nano Lett.* **2014**, 14 (12), 7017-7023.
- (218) Park, Y. R.; Doh, J. H.; Shin, K.; Seo, Y. S.; Kim, Y. S.; Kim, S. Y.; Choi, W. K.; Hong, Y. J. Solution-Processed Quantum Dot Light-Emitting Diodes with PANI:PSS Hole-Transport Interlayers. *Org. Electron.* **2015**, 19, 131-139.
- (219) Bae, W. K.; Park, Y.-S.; Lim, J.; Lee, D.; Padilha, L. A.; McDaniel, H.; Robel, I.; Lee, C.; Pietryga, J. M.; Klimov, V. I. Controlling the Influence of Auger Recombination on the Performance of Quantum-Dot Light-Emitting Diodes. *Nat. Commun.* **2013**, 4, 1-8.
- (220) Shen, H.; Bai, X.; Wang, A.; Wang, H.; Qian, L.; Yang, Y.; Titov, A.; Hyvonen, J.; Zheng, Y.; Li, L. S. High-Efficient Deep-Blue Light-Emitting Diodes by Using High Quality  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}/\text{ZnS}$  Core/Shell Quantum Dots. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, 24 (16), 2367-2373.
- (221) Kim, T.-H.; Chung, D.-Y.; Ku, J.; Song, I.; Sul, S.; Kim, D.-H.; Cho, K.-S.; Choi, B. L.; Min Kim, J.; Hwang, S.; Kim, K. Heterogeneous Stacking of Nanodot Monolayers by Dry Pick-and-Place Transfer and Its Applications in Quantum Dot Light-Emitting Diodes. *Nat. Commun.* **2013**, 4, 1-9.
- (222) Li, Y.; Rizzo, A.; Mazzeo, M.; Carbone, L.; Manna, L.; Cingolani, R.; Gigli, G. White Organic Light-Emitting Devices with CdSe/ZnS Quantum Dots as a Red Emitter. *J. Appl. Phys.* **2005**, 97 (11), 1-4.
- (223) Rizzo, A.; Li, Y.; Kudera, S.; Della Sala, F.; Zanella, M.; Parak, W. J.; Cingolani, R.; Manna, L.; Gigli, G. Blue Light Emitting Diodes Based on Fluorescent CdSe/ZnS Nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90 (5), 1-3.
- (224) Thesen, M. W.; Höfer, B.; Debeaux, M.; Janietz, S.; Wedel, A.; Köhler, A.; Johannes, H.-H.; Krueger, H. Hole-Transporting Host-Polymer Series Consisting of Triphenylamine Basic Structures for Phosphorescent Polymer Light-Emitting Diodes. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2010**, 48 (15), 3417-3430.
- (225) Pai, D. M.; Yanus, J. F.; Stolka, M. Trap-Controlled Hopping Transport. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88 (20), 4714-4717.
- (226) Zhu, W. W.; Xiao, S.; Shih, I. Field-Effect Mobilities of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes Anchored Semiconducting Polymers. *Appl. Surf. Sci.* **2004**, 221 (1-4), 358-363.
- (227) Yoshida, M.; Fujii, A.; Ohmori, Y.; Yoshino, K. Three-Layered Multicolor Organic Electroluminescent Device. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 69 (6), 734-736.
- (228) Sarasqueta, G.; Choudhury, K. R.; Subbiah, J.; So, F. Organic and Inorganic Blocking Layers for Solution-Processed Colloidal PbSe Nanocrystal Infrared Photodetectors. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21 (1), 167-171.
- (229) Maier-Flaig, F.; Rinck, J.; Stephan, M.; Bocksrocker, T.; Bruns, M.; Kübel, C.; Powell, A. K.; Ozin, G. A.; Lemmer, U. Multicolor Silicon Light-Emitting Diodes (SiLEDs). *Nano Lett.* **2013**, 13 (2), 475-480.
- (230) Bae, W. K.; Kwak, J.; Park, J. W.; Char, K.; Lee, C.; Lee, S. Highly Efficient Green-Light-Emitting Diodes Based on CdSe@ZnS Quantum Dots with a Chemical-Composition Gradient. *Adv. Mater.* **2009**, 21 (17), 1690-1694.
- (231) Kang, B.-H.; You, T.-Y.; Yeom, S.-H.; Kim, K.-J.; Kim, S.-H.; Lee, S.-W.; Yuan, H.; Kwon, D.-H.; Kang, S.-W. Highly Efficient White Light-Emitting Diodes Based on Quantum Dots and Polymer Interface. *IEEE Photonics Technol. Lett.* **2012**, 24 (18), 1594-1596.
- (232) Kim, L.; Anikeeva, P. O.; Coe-Sullivan, S. A.; Steckel, J. S.; Bawendi, M. G.; Bulović, V. Contact Printing of Quantum Dot Light-Emitting Devices. *Nano Lett.* **2008**, 8 (12), 4513-4517.
- (233) Anikeeva, P.; Madigan, C.; Halpert, J.; Bawendi, M.; Bulović, V. Electronic and Excitonic Processes in Light-Emitting Devices Based on Organic Materials and Colloidal Quantum Dots. *Phys. Rev. B* **2008**, 78 (8), 1-8.

- (234) Chin, P. T. K.; Stouwdam, J. W.; van Bavel, S. S.; Janssen, R. A. J. Cluster Synthesis of Branched CdTe Nanocrystals for Use in Light-Emitting Diodes. *Nanotechnology* **2008**, *19* (20), 1-8.
- (235) Coe-Sullivan, S.; Steckel, J. S.; Woo, W.-K.; Bawendi, M. G.; Bulović, V. Large-Area Ordered Quantum-Dot Monolayers via Phase Separation During Spin-Casting. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15* (7), 1117-1124.
- (236) Hammer, M. S.; Rauh, D.; Lorrmann, V.; Deibel, C.; Dyakonov, V. Effect of Doping- and Field-Induced Charge Carrier Density on the Electron Transport in Nanocrystalline ZnO. *Nanotechnology* **2008**, *19* (48), 1-7.
- (237) Morfa, A. J.; Beane, G.; Mashford, B.; Singh, B.; Della Gaspera, E.; Martucci, A.; Mulvaney, P. Fabrication of ZnO Thin Films from Nanocrystal Inks. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (46), 19815-19821.
- (238) Ji, W.; Tian, Y.; Zeng, Q.; Qu, S.; Zhang, L.; Jing, P.; Wang, J.; Zhao, J. Efficient Quantum Dot Light-Emitting Diodes by Controlling the Carrier Accumulation and Exciton Formation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (16), 14001-14007.
- (239) Naka, S.; Okada, H.; Onnagawa, H.; Yamaguchi, Y.; Tsutsui, T. Carrier Transport Properties of Organic Materials for EL Device Operation. *Synth. Met.* **2000**, *111-112*, 331-333.
- (240) Park, H.; Shin, D.-S.; Yu, H.-S.; Chae, H.-B. Electron Mobility in tris(8-Hydroxyquinoline)aluminum (Alq3) Films by Transient Electroluminescence from Single Layer Organic Light Emitting Diodes. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90* (20), 1-3.
- (241) Barth, S.; Müller, P.; Riel, H.; Seidler, P. F.; Rieß, W.; Vestweber, H.; Bässler, H. Electron Mobility in tris(8-Hydroxy-Quinoline)aluminum Thin Films Determined via Transient Electroluminescence from Single- and Multilayer Organic Light-Emitting Diodes. *J. Appl. Phys.* **2001**, *89* (7), 3711-3719.
- (242) Pan, J.; Chen, J.; Huang, Q.; Khan, Q.; Liu, X.; Tao, Z.; Zhang, Z.; Lei, W.; Nathan, A. Size Tunable ZnO Nanoparticles To Enhance Electron Injection in Solution Processed QLEDs. *ACS Photonics* **2016**, *3* (2), 215-222.
- (243) Qian, L.; Zheng, Y.; Choudhury, K. R.; Bera, D.; So, F.; Xue, J.; Holloway, P. H. Electroluminescence from Light-Emitting Polymer/ZnO Nanoparticle Heterojunctions at Sub-Bandgap Voltages. *Nano Today* **2010**, *5* (5), 384-389.
- (244) Pan, J.; Chen, J.; Huang, Q.; Khan, Q.; Liu, X.; Tao, Z.; Lei, W.; Xu, F.; Zhang, Z. Flexible Quantum Dot Light Emitting Diodes Based on ZnO Nanoparticles. *RSC Adv* **2015**, *5* (100), 82192-82198.
- (245) Javaux, C.; Mahler, B.; Dubertret, B.; Shabaev, A.; Rodina, A. V.; Efros, A. L.; Yakovlev, D. R.; Liu, F.; Bayer, M.; Camps, G.; Biadala, L.; Buil, S.; Quelin, X.; Hermier, J.-P. Thermal Activation of Non-Radiative Auger Recombination in Charged Colloidal Nanocrystals. *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8* (3), 206-212.
- (246) Larkin, I. A.; Stockman, M. I.; Achermann, M.; Klimov, V. I. Dipolar Emitters at Nanoscale Proximity of Metal Surfaces: Giant Enhancement of Relaxation in Microscopic Theory. *Phys. Rev. B* **2004**, *69* (12), 1-4.
- (247) Kim, B. H.; Nam, S.; Oh, N.; Cho, S.-Y.; Yu, K. J.; Lee, C. H.; Zhang, J.; Deshpande, K.; Trefonas, P.; Kim, J.-H.; Lee, J.; Shin, J. H.; Yu, Y.; Lim, J. B.; Won, S. M.; Cho, Y. K.; Kim, N. H.; Seo, K. J.; Lee, H.; Kim, T.; Shim, M.; Rogers, J. A. Multilayer Transfer Printing for Pixelated, Multicolor Quantum Dot Light-Emitting Diodes. *ACS Nano* **2016**, *10* (5), 4920-4925.
- (248) Zacharias, P.; Gather, M. C.; Rojahn, M.; Nuyken, O.; Meerholz, K. New Crosslinkable Hole Conductors for Blue-Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (23), 4388-4392.
- (249) Bae, W. K.; Kwak, J.; Lim, J.; Lee, D.; Nam, M. K.; Char, K.; Lee, C.; Lee, S. Multicolored Light-Emitting Diodes Based on All-Quantum-Dot Multilayer Films Using Layer-by-Layer Assembly Method. *Nano Lett.* **2010**, *10* (7), 2368-2373.
- (250) Yang, X.; Mutlugun, E.; Zhao, Y.; Gao, Y.; Leck, K. S.; Ma, Y.; Ke, L.; Tan, S. T.; Demir, H. V.; Sun, X. W. Solution Processed Tungsten Oxide Interfacial Layer for Efficient Hole-Injection in Quantum Dot Light-Emitting Diodes. *Small* **2014**, *10* (2), 247-252.

- (251) Daumann, S.; Andrzejewski, D.; Di Marcantonio, M.; Hagemann, U.; Wepfer, S.; Vollkommer, F.; Bacher, G.; Epple, M.; Nannen, E. Water-Free Synthesis of ZnO Quantum Dots for Application as an Electron Injection Layer in Light-Emitting Electrochemical Cells. *J Mater Chem C* **2017**, 5 (9), 2344-2351.
- (252) Jun, J. H.; Park, B.; Cho, K.; Kim, S. Flexible TFTs Based on Solution-Processed ZnO Nanoparticles. *Nanotechnology* **2009**, 20 (50), 1-6.
- (253) Son, D.-I.; Park, D.-H.; Choi, W. K.; Kim, T. W. Electroluminescence of a Single Active Layer Polymer-nanocrystal Hybrid Light-Emitting Diode with Inversion Symmetry. *Nanotechnology* **2009**, 20 (27), 1-6.
- (254) Lampert, M.; Mark, P. *Current Injection in Solids*; Academic Press: New York, **1970**.
- (255) Mott, N. F.; Gurney, R. W. *Electronic Progress in Ionic Crystals*; Oxford University Press: New York, **1940**.
- (256) Mark, P.; Helfrich, W. Space-Charge-Limited Currents in Organic Crystals. *J. Appl. Phys.* **1962**, 33 (1), 205-215.
- (257) Lim, J.; Bae, W. K.; Kwak, J.; Lee, S.; Lee, C.; Char, K. Perspective on Synthesis, Device Structures, and Printing Processes for Quantum Dot Displays. *Opt. Mater. Express* **2012**, 2 (5), 594-628.
- (258) Kim, Y.; Kim, S. M.; Greco, T.; Ippen, C.; Wedel, A.; Kang, J.; Kim, Y.-H.; Oh, M. S.; Han, C. J.; Kim, J. Transparent Light-Emitting Diodes Using InP Based Alloy-Cored Multishell Quantum Dots; *IEEE*, **2012**; 1-2.
- (259) Kim, Y.; Greco, T.; Ippen, C.; Wedel, A.; Kim, J. Indium Phosphide (InP) Colloidal Quantum Dot Based Light-Emitting Diodes Designed on Flexible PEN Substrate; *IEEE*, **2013**; 425-427.
- (260) Kagan, C. R.; Murray, C. B.; Nirmal, M.; Bawendi, M. G. Electronic Energy Transfer in CdSe Quantum Dot Solids. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 76 (9), 1517-1520.
- (261) Zhanao Tan; Hedrick, B.; Fan Zhang; Ting Zhu; Jian Xu; Henderson, R. H.; Ruzyllo, J.; Wang, A. Y. Stable Binary Complementary White Light-Emitting Diodes Based on Quantum-Dot/Polymer-Bilayer Structures. *IEEE Photonics Technol. Lett.* **2008**, 20 (23), 1998-2000.
- (262) Shimizu, K. T.; Woo, W. K.; Fisher, B. R.; Eisler, H. J.; Bawendi, M. G. Surface-Enhanced Emission from Single Semiconductor Nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 89 (11), 1-4.
- (263) Crispin, X.; Jakobsson, F. L. E.; Crispin, A.; Grim, P. C. M.; Andersson, P.; Volodin, A.; van Haesendonck, C.; Van der Auweraer, M.; Salaneck, W. R.; Berggren, M. The Origin of the High Conductivity of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-Poly(styrenesulfonate) (PEDOT-PSS) Plastic Electrodes. *Chem. Mater.* **2006**, 18 (18), 4354-4360.
- (264) Kim, Y. H.; Sachse, C.; Machala, M. L.; May, C.; Müller-Meskamp, L.; Leo, K. Highly Conductive PEDOT:PSS Electrode with Optimized Solvent and Thermal Post-Treatment for ITO-Free Organic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21 (6), 1076-1081.
- (265) Altavilla, C. *Inorganic Nanoparticles : Synthesis, Applications, and Perspectives*; CRC Press: Boca Raton FL, **2011**.
- (266) De, S.; Coleman, J. N. Are There Fundamental Limitations on the Sheet Resistance and Transmittance of Thin Graphene Films? *ACS Nano* **2010**, 4 (5), 2713-2720.
- (267) Kim, H.; Gilmore, C. M.; Piqué, A.; Horwitz, J. S.; Mattoussi, H.; Murata, H.; Kafafi, Z. H.; Chrisey, D. B. Electrical, Optical, and Structural Properties of Indium-tin-oxide Thin Films for Organic Light-Emitting Devices. *J. Appl. Phys.* **1999**, 86 (11), 6451-6461.
- (268) Wu, C. C.; Wu, C. I.; Sturm, J. C.; Kahn, A. Surface Modification of Indium Tin Oxide by Plasma Treatment: An Effective Method to Improve the Efficiency, Brightness, and Reliability of Organic Light Emitting Devices. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 70 (11), 1348-1350.
- (269) Novoselov, K. S.; Jiang, D.; Schedin, F.; Booth, T. J.; Khotkevich, V. V.; Morozov, S. V.; Geim, A. K. Two-Dimensional Atomic Crystals. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2005**, 102 (30), 10451-10453.
- (270) Geim, A. K.; Novoselov, K. S. The Rise of Graphene. *Nat. Mater.* **2007**, 6 (3), 183-191.
- (271) Gierz, I.; Suzuki, T.; Weitz, R. T.; Lee, D. S.; Krauss, B.; Riedl, C.; Starke, U.; Höchst, H.; Smet, J. H.; Ast, C. R.; Kern, K. Electronic Decoupling of an Epitaxial Graphene Monolayer by Gold Intercalation. *Phys. Rev. B* **2010**, 81 (23), 1-6.

- (272) Novoselov, K. S. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **2004**, *306* (5696), 666-669.
- (273) Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J. W.; Hone, J. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science* **2008**, *321* (5887), 385-388.
- (274) Wolff, S.; Jansen, D.; Terlinden, H.; Kelestemur, Y.; Mertin, W.; Demir, H. V.; Bacher, G.; Nannen, E. Implementation of Graphene Multilayer Electrodes in Quantum Dot Light-Emitting Devices. *Appl. Phys. A* **2015**, *120* (3), 1197-1203.
- (275) Li, X.; Zhu, Y.; Cai, W.; Borysiak, M.; Han, B.; Chen, D.; Piner, R. D.; Colombo, L.; Ruoff, R. S. Transfer of Large-Area Graphene Films for High-Performance Transparent Conductive Electrodes. *Nano Lett.* **2009**, *9* (12), 4359-4363.
- (276) Vinogradov, N. A.; Simonov, K. A.; Generalov, A. V.; Vinogradov, A. S.; Vyalikh, D. V.; Laubschat, C.; Mårtensson, N.; Preobrajenski, A. B. Controllable P-Doping of Graphene on Ir(111) by Chlorination with FeCl<sub>3</sub>. *J. Phys. Condens. Matter* **2012**, *24* (31), 1-8.
- (277) Nathaniel, J.; Wang, X.-Q. Tunable Electron and Hole Doping in FeCl<sub>3</sub> Intercalated Graphene. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *100* (21), 1-3.
- (278) Güneş, F.; Shin, H.-J.; Biswas, C.; Han, G. H.; Kim, E. S.; Chae, S. J.; Choi, J.-Y.; Lee, Y. H. Layer-by-Layer Doping of Few-Layer Graphene Film. *ACS Nano* **2010**, *4* (8), 4595-4600.
- (279) Chang, H.; Wang, G.; Yang, A.; Tao, X.; Liu, X.; Shen, Y.; Zheng, Z. A Transparent, Flexible, Low-Temperature, and Solution-Processible Graphene Composite Electrode. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20* (17), 2893-2902.
- (280) Han, Y.; Zhang, L.; Zhang, X.; Ruan, K.; Cui, L.; Wang, Y.; Liao, L.; Wang, Z.; Jie, J. Clean Surface Transfer of Graphene Films via an Effective Sandwich Method for Organic Light-Emitting Diode Applications. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2* (1), 201-207.
- (281) Pang, S.; Hernandez, Y.; Feng, X.; Müllen, K. Graphene as Transparent Electrode Material for Organic Electronics. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (25), 2779-2795.
- (282) Bonaccorso, F.; Sun, Z.; Hasan, T.; Ferrari, A. C. Graphene Photonics and Optoelectronics. *Nat. Photonics* **2010**, *4* (9), 611-622.
- (283) Meyer, J.; Kidambi, P. R.; Bayer, B. C.; Weijtens, C.; Kuhn, A.; Centeno, A.; Pesquera, A.; Zurutuza, A.; Robertson, J.; Hofmann, S. Metal Oxide Induced Charge Transfer Doping and Band Alignment of Graphene Electrodes for Efficient Organic Light Emitting Diodes. *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 1-7.
- (284) Wu, J.; Becerril, H. A.; Bao, Z.; Liu, Z.; Chen, Y.; Peumans, P. Organic Solar Cells with Solution-Processed Graphene Transparent Electrodes. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92* (26), 1-3.
- (285) Wang, X.; Zhi, L.; Müllen, K. Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Nano Lett.* **2008**, *8* (1), 323-327.
- (286) Su, Q.; Pang, S.; Alijani, V.; Li, C.; Feng, X.; Müllen, K. Composites of Graphene with Large Aromatic Molecules. *Adv. Mater.* **2009**, *21* (31), 3191-3195.
- (287) Gomez De Arco, L.; Zhang, Y.; Schlenker, C. W.; Ryu, K.; Thompson, M. E.; Zhou, C. Continuous, Highly Flexible, and Transparent Graphene Films by Chemical Vapor Deposition for Organic Photovoltaics. *ACS Nano* **2010**, *4* (5), 2865-2873.
- (288) Wang, X.; Zhi, L.; Tsao, N.; Tomović, Ž.; Li, J.; Müllen, K. Transparent Carbon Films as Electrodes in Organic Solar Cells. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (16), 2990-2992.
- (289) Blake, P.; Brimicombe, P. D.; Nair, R. R.; Booth, T. J.; Jiang, D.; Schedin, F.; Ponomarenko, L. A.; Morozov, S. V.; Gleeson, H. F.; Hill, E. W.; Geim, A. K.; Novoselov, K. S. Graphene-Based Liquid Crystal Device. *Nano Lett.* **2008**, *8* (6), 1704-1708.
- (290) Guo, J.; Huard, C. M.; Yang, Y.; Shin, Y. J.; Lee, K.-T.; Guo, L. J. ITO-Free, Compact, Color Liquid Crystal Devices Using Integrated Structural Color Filters and Graphene Electrodes. *Adv. Opt. Mater.* **2014**, *2* (5), 435-441.
- (291) Matyba, P.; Yamaguchi, H.; Chhowalla, M.; Robinson, N. D.; Edman, L. Flexible and Metal-Free Light-Emitting Electrochemical Cells Based on Graphene and PEDOT-PSS as the Electrode Materials. *ACS Nano* **2011**, *5* (1), 574-580.

- (292) Matyba, P.; Yamaguchi, H.; Eda, G.; Chhowalla, M.; Edman, L.; Robinson, N. D. Graphene and Mobile Ions: The Key to All-Plastic, Solution-Processed Light-Emitting Devices. *ACS Nano* **2010**, *4* (2), 637-642.
- (293) Seo, J.-T.; Han, J.; Lim, T.; Lee, K.-H.; Hwang, J.; Yang, H.; Ju, S. Fully Transparent Quantum Dot Light-Emitting Diode Integrated with Graphene Anode and Cathode. *ACS Nano* **2014**, *8* (12), 12476-12482.
- (294) Wang, D.-Y.; Wang, I.-S.; Huang, I.-S.; Yeh, Y.-C.; Li, S.-S.; Tu, K.-H.; Chen, C.-C.; Chen, C.-W. Quantum Dot Light-Emitting Diode Using Solution-Processable Graphene Oxide as the Anode Interfacial Layer. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (18), 10181-10185.
- (295) Yan, L.; Zhang, Y.; Zhang, X.; Zhao, J.; Wang, Y.; Zhang, T.; Jiang, Y.; Gao, W.; Yin, J.; Zhao, J.; Yu, W. W. Single Layer Graphene Electrodes for Quantum Dot-Light Emitting Diodes. *Nanotechnology* **2015**, *26* (13), 1-6.
- (296) C.V. Raman. The Molecular Scattering of Light. *Universit Press* **1930**.
- (297) Wang, Y. ying; Ni, Z. hua; Yu, T.; Shen, Z. X.; Wang, H. min; Wu, Y. hong; Chen, W.; Shen Wee, A. T. Raman Studies of Monolayer Graphene: The Substrate Effect. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (29), 10637-10640.
- (298) Ferrari, A. C.; Basko, D. M. Raman Spectroscopy as a Versatile Tool for Studying the Properties of Graphene. *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8* (4), 235-246.
- (299) Oberhuber, F. Untersuchung Kristallographisch Defnierter Graphen-Ränder, Universität Regensburg, **2015**.
- (300) Ni, Z.; Wang, Y.; Yu, T.; Shen, Z. Raman Spectroscopy and Imaging of Graphene. *Nano Res.* **2008**, *1* (4), 273-291.
- (301) Zhang, Q.; Di, Y.; Huard, C. M.; Guo, L. J.; Wei, J.; Guo, J. Highly Stable and Stretchable Graphene-polymer Processed Silver Nanowires Hybrid Electrodes for Flexible Displays. *J Mater Chem C* **2015**, *3* (7), 1528-1536.
- (302) Shen, H.; Cao, W.; Shewmon, N. T.; Yang, C.; Li, L. S.; Xue, J. High-Efficiency, Low Turn-on Voltage Blue-Violet Quantum-Dot-Based Light-Emitting Diodes. *Nano Lett.* **2015**, *15* (2), 1211-1216.
- (303) Yang, X.; Mutlugun, E.; Dang, C.; Dev, K.; Gao, Y.; Tan, S. T.; Sun, X. W.; Demir, H. V. Highly Flexible, Electrically Driven, Top-Emitting, Quantum Dot Light-Emitting Stickers. *ACS Nano* **2014**, *8* (8), 8224-8231.
- (304) O'Connor, É.; O'Riordan, A.; Doyle, H.; Moynihan, S.; Cuddihy, A.; Redmond, G. Near-Infrared Electroluminescent Devices Based on Colloidal HgTe Quantum Dot Arrays. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86* (20), 1-3.
- (305) Tessler, N. Efficient Near-Infrared Polymer Nanocrystal Light-Emitting Diodes. *Science* **2002**, *295* (5559), 1506-1508.
- (306) Pons, T.; Pic, E.; Lequeux, N.; Cassette, E.; Bezdetnaya, L.; Guillemin, F.; Marchal, F.; Dubertret, B. Cadmium-Free CuInS<sub>2</sub>/ZnS Quantum Dots for Sentinel Lymph Node Imaging with Reduced Toxicity. *ACS Nano* **2010**, *4* (5), 2531-2538.
- (307) Ji, W.; Jing, P.; Xu, W.; Yuan, X.; Wang, Y.; Zhao, J.; Jen, A. K.-Y. High Color Purity ZnSe/ZnS Core/Shell Quantum Dot Based Blue Light Emitting Diodes with an Inverted Device Structure. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103* (5), 1-4.
- (308) Bai, Z.; Ji, W.; Han, D.; Chen, L.; Chen, B.; Shen, H.; Zou, B.; Zhong, H. Hydroxyl-Terminated CuInS<sub>2</sub> Based Quantum Dots: Toward Efficient and Bright Light Emitting Diodes. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 1085-1091.
- (309) Reichardt, C.; Welton, T. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 4th, updated and enl. ed ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2011**.
- (310) Chen, O.; Wei, H.; Maurice, A.; Bawendi, M.; Reiss, P. Pure Colors from Core-shell Quantum Dots. *MRS Bull.* **2013**, *38* (09), 696-702.
- (311) Kim, T.-H.; Jun, S.; Cho, K.-S.; Choi, B. L.; Jang, E. Bright and Stable Quantum Dots and Their Applications in Full-Color Displays. *MRS Bull.* **2013**, *38* (09), 712-720.



- (312) Song, K. W.; Costi, R.; Bulović, V. Electrophoretic Deposition of CdSe/ZnS Quantum Dots for Light-Emitting Devices. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (10), 1420-1423.
- (313) Choi, M. K.; Yang, J.; Kang, K.; Kim, D. C.; Choi, C.; Park, C.; Kim, S. J.; Chae, S. I.; Kim, T.-H.; Kim, J. H.; Hyeon, T.; Kim, D.-H. Wearable Red-green-blue Quantum Dot Light-Emitting Diode Array Using High-Resolution Intaglio Transfer Printing. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 1-8.
- (314) Reineke, S.; Thomschke, M.; Lüssem, B.; Leo, K. White Organic Light-Emitting Diodes: Status and Perspective. *Rev. Mod. Phys.* **2013**, *85* (3), 1245-1293.
- (315) Clegg, R. M. Fluorescence Resonance Energy Transfer. *Curr. Opin. Biotechnol.* **1995**, *6* (1), 103-110.
- (316) Förster, T. Zwischenmolekulare Energiewanderung Und Fluoreszenz. *Ann. Phys.* **1948**, *437* (1-2), 55-75.
- (317) Crooker, S. A.; Hollingsworth, J. A.; Tretiak, S.; Klimov, V. I. Spectrally Resolved Dynamics of Energy Transfer in Quantum-Dot Assemblies: Towards Engineered Energy Flows in Artificial Materials. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89* (18), 1-4.
- (318) Nannen, E.; Kümmell, T.; Ebbers, A.; Bacher, G. P-Si/N-ZnO Nanocrystal Heterojunction Light Emitting Device. *Appl. Phys. Express* **2012**, *5* (3), 1-3.
- (319) Schreuder, M. A.; Xiao, K.; Ivanov, I. N.; Weiss, S. M.; Rosenthal, S. J. White Light-Emitting Diodes Based on Ultrasmall CdSe Nanocrystal Electroluminescence. *Nano Lett.* **2010**, *10* (2), 573-576.
- (320) Demir, N.; Oner, I.; Varlikli, C.; Ozsoy, C.; Zafer, C. Efficiency Enhancement in a Single Emission Layer Yellow Organic Light Emitting Device: Contribution of CIS/ZnS Quantum Dot. *Thin Solid Films* **2015**, *589*, 153-160.
- (321) Song, W.-S.; Yang, H. Efficient White-Light-Emitting Diodes Fabricated from Highly Fluorescent Copper Indium Sulfide Core/Shell Quantum Dots. *Chem. Mater.* **2012**, *24* (10), 1961-1967.
- (322) Kim, J.-H.; Han, C.-Y.; Lee, K.-H.; An, K.-S.; Song, W.; Kim, J.; Oh, M. S.; Do, Y. R.; Yang, H. Performance Improvement of Quantum Dot-Light-Emitting Diodes Enabled by an Alloyed ZnMgO Nanoparticle Electron Transport Layer. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (1), 197-204.
- (323) Arai, T.; Senda, S.; Sato, Y.; Takahashi, H.; Shinoda, K.; Jeyadevan, B.; Tohji, K. Cu-Doped ZnS Hollow Particle with High Activity for Hydrogen Generation from Alkaline Sulfide Solution under Visible Light. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (5), 1997-2000.
- (324) Zheng, J.; Yuan, X.; Ikezawa, M.; Jing, P.; Liu, X.; Zheng, Z.; Kong, X.; Zhao, J.; Masumoto, Y. Efficient Photoluminescence of Mn<sup>2+</sup> Ions in MnS/ZnS Core/Shell Quantum Dots. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (39), 16969-16974.
- (325) Booth, M.; Brown, A. P.; Evans, S. D.; Critchley, K. Determining the Concentration of CuInS<sub>2</sub> Quantum Dots from the Size-Dependent Molar Extinction Coefficient. *Chem. Mater.* **2012**, *24* (11), 2064-2070.
- (326) Striolo, A.; Ward, J.; Prausnitz, J. M.; Parak, W. J.; Zanchet, D.; Gerion, D.; Milliron, D.; Alivisatos, A. P. Molecular Weight, Osmotic Second Virial Coefficient, and Extinction Coefficient of Colloidal CdSe Nanocrystals. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106* (21), 5500-5505.
- (327) Gerion, D.; Pinaud, F.; Williams, S. C.; Parak, W. J.; Zanchet, D.; Weiss, S.; Alivisatos, A. P. Synthesis and Properties of Biocompatible Water-Soluble Silica-Coated CdSe/ZnS Semiconductor Quantum Dots<sup>†</sup>. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105* (37), 8861-8871.
- (328) Chen, Y.; Ji, T.; Rosenzweig, Z. Synthesis of Glyconanospheres Containing Luminescent CdSe-ZnS Quantum Dots. *Nano Lett.* **2003**, *3* (5), 581-584.
- (329) Galland, C.; Ghosh, Y.; Steinbrück, A.; Sykora, M.; Hollingsworth, J. A.; Klimov, V. I.; Htoon, H. Two Types of Luminescence Blinking Revealed by Spectroelectrochemistry of Single Quantum Dots. *Nature* **2011**, *479* (7372), 203-207.
- (330) Dey, S. C.; Nath, S. S. Electroluminescence of Colloidal ZnSe Quantum Dots. *J. Lumin.* **2011**, *131* (12), 2707-2710.

- (331) Xuan, R.-W.; Xu, J.-P.; Zhang, X.-S.; Li, P.; Luo, C.-Y.; Wu, Y.-Y.; Li, L. Continuously Voltage-Tunable Electroluminescence from a Monolayer of ZnS Quantum Dots. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, 98 (4), 1-3.
- (332) Litton, C. *Zinc Oxide Materials for Electronic and Optoelectronic Device Applications*; Wiley: Chichester West Sussex, **2011**.
- (333) Gu, Q. L.; Ling, C. C.; Brauer, G.; Anwand, W.; Skorupa, W.; Hsu, Y. F.; Djurišić, A. B.; Zhu, C. Y.; Fung, S.; Lu, L. W. Deep Level Defects in a Nitrogen-Implanted ZnO Homogeneous P-N Junction. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92 (22), 1-3.
- (334) Zaiats, G.; Kinge, S.; Kamat, P. V. Origin of Dual Photoluminescence States in ZnS-CuInS<sub>2</sub> Alloy Nanostructures. *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120 (19), 10641-10646.
- (335) Nose, K.; Fujita, N.; Omata, T.; Otsuka-Yao-Matsuo, S.; Kato, W.; Masato Uehara; Nakamura, H.; Maeda, H.; Kamioka, H.; Hosono, H. Photoluminescence of CuInS<sub>2</sub>-Based Semiconductor Quantum Dots; Its Origin and the Effect of ZnS Coating. *J. Phys. Conf. Ser.* **2009**, 165 (1), 1-4.
- (336) Kirchartz, T.; Nelson, J. Device Modelling of Organic Bulk Heterojunction Solar Cells. In *Multiscale Modelling of Organic and Hybrid Photovoltaics*; Beljonne, D., Cornil, J., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2013**; 352, 279-324.
- (337) Burgelman, Marc; Decock, Koen; Niemegeers, Alex; Verschraegen, Johan; Degrave, Stefaan. SCAPS Manual, **2016**.
- (338) Burgelman, M.; Decock, K.; Khelifi, S.; Abass, A. Advanced Electrical Simulation of Thin Film Solar Cells. *Thin Solid Films* **2013**, 535, 296-301.
- (339) Decock, K.; Khelifi, S.; Burgelman, M. Modelling Multivalent Defects in Thin Film Solar Cells. *Thin Solid Films* **2011**, 519 (21), 7481-7484.
- (340) Burgelman, M.; Nollet, P.; Degrave, S. Modelling Polycrystalline Semiconductor Solar Cells. *Thin Solid Films* **2000**, 361-362, 527-532.
- (341) Verschraegen, J.; Burgelman, M. Numerical Modeling of Intra-Band Tunneling for Heterojunction Solar Cells in Scaps. *Thin Solid Films* **2007**, 515 (15), 6276-6279.
- (342) <https://avantama.com/shop/n-10/>

# Anhang

## A1 Technologie der QD-LEDs

In diesem Abschnitt wird erläutert, wie die unterschiedlichen QD-LEDs prozessiert wurden. Dabei wird zuerst auf die Vorbehandlung der Substrate eingegangen, die für die Herstellung der Bauelemente benötigt werden. Des Weiteren werden die unterschiedlichen Waschprozesse zur Aufbereitung der jeweiligen QD-Dispersionen erläutert und die verwendeten Aufschleuderparameter angegeben. Außerdem wird auf die Vor- sowie die Nachbehandlung der Hilfsschichten und die verwendeten Aufschleuderparameter eingegangen.

### A1.1 Substratvorbehandlung

Die ITO-(Indium-Zinnoxid, *engl.* Indium Tin Oxide) Substrate, die als transparente Elektrode für die QD-LEDs dienen, werden nach einem Standardreinigungsprozess gesäubert. Dazu werden die Substrate für zwei Minuten in siedendes Aceton gegeben. Im Anschluss werden die Substrate in ein neues Gefäß überführt, welches ebenfalls mit siedendem Aceton gefüllt ist, und für zwei Minuten bei Stufe 9 mit Ultraschall behandelt (im Ultraschallbecken *USC-THD* von *VWR*). Darauf folgen dieselben Prozessschritte mit siedendem Ethanol und ein anschließendes Trocknen mit Stickstoff. Abschließend werden die ITO-Elektroden mit der ITO-Seite nach oben für zehn Minuten mit einem O<sub>2</sub>-Plasma behandelt (Plasmareiniger *Electronic Diener Zeptro B* der Firma *Diener*). Durch die O<sub>2</sub>-Plasmareinigung werden organische Reste auf der Substratoberfläche entfernt und die Oberflächenenergie der ITO-Elektrode wird erhöht, sodass sich das PEDOT:PSS im Anschluss besser aufbringen lässt.

Für die QD-LEDs basierend auf einer Graphenelektrode wurde ein leicht abgewandelter Reinigungsprozess verwendet. Nachdem die Glassubstrate (ohne Graphen) mit dem Ethanol in dem Ultraschallbecken waren, wurden diese zusätzlich mit Isopropanol abgespült und anschließend mit Stickstoff getrocknet. Anstelle der Plasmareinigung folgt eine 30 minütige Ozon-Behandlung mittels eines UVO-Reinigers (*FHR UVO 150 Lab*). Durch diesen Prozess wird die Glasoberfläche hydrophiler (wasseranziehend). Dies wirkt sich positiv auf den nachfolgenden Transferprozess aus. Zusätzlich werden letzte organische Reste auf der Substratoberfläche entfernt.

Für beide Reinigungsprozesse gilt, dass die Substrate zeitnah nach der Plasma- oder UVO-Behandlung für die Bauelementprozessierung verwendet werden sollten, da die positiven Effekte auf die Oberflächenenergien mit der Zeit abnehmen.

## A1.2 Präparation der Lochhilfsschichten

Auf die gereinigten Substrate wird zu Beginn PEDOT:PSS (poly(3,4-ethyldioxythiophen) Polystyren-Sulfonat) Clevios HIL 3.3N der Firma *Hereaus* aufgeschleudert. Die Leitfähigkeit diese PEDOT:PSS beträgt laut Herstellerangaben 0,001 S/cm. Dieses wird jedoch vor dem Aufschleudern für 15 Minuten bei Stufe 9 in das Ultraschallbecken *USC-THD* von *VWR* gegeben, um mögliche Agglomerate aufzubrechen. Dabei ist es wichtig, auf die Temperatur des Wassers in dem Ultraschallbecken zu achten (Sollwert: 25 °C), da bei höheren Temperaturen die Vernetzung der Polymerketten beginnt. Um die Temperatur auf 25 °C halten zu können, werden Eiswürfel mit in das Ultraschallbecken gegeben. Anschließend wird das PEDOT:PSS durch einen 0,45 µm Poly-propylen-Filter (25 mm Durchmesser von *Whatman*) direkt auf das Substrat gegeben, sodass es vollständig benetzt ist. Sobald das PEDOT:PSS auf dem Substrat verteilt wurde, muss der Schleuderprozess des Schleuderbeschichters *Laurell W S 650 MZ 23 NPP* gestartet werden. Nur so kann ein Antrocknen der Lösung verhindert und eine homogene Schichtbildung gewährleistet werden. Die Aufschleuderparameter für das PEDOT:PSS können aus der Tabelle A1.1 entnommen werden. Nach dem Aufschleudern wird die Schicht für 20 Minuten bei 150 °C unter Raumatmosphäre ausgeheizt. Dieser Schritt dient zum Entfernen von Lösemittelresten und zum Vernetzen

der Polymerketten. Anschließend werden 45  $\mu\text{l}$  des poly-TPDs (poly[N,N'-bis(4butylphenyl)-N,N'-Bis(phenyl)-benzidin]) von *Solaris Chem Inc.* auf dem mit PEDOT:PSS beschichteten Substrat verteilt. Dabei sollte darauf geachtet werden, dass das Substrat gleichmäßig benetzt wird. Im Anschluss muss wieder sofort der Schleuderprozess gestartet werden (s. Tabelle A1.1). Das Schichtpaket wird abschließend 30 Minuten bei 150 °C unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre in einer Glovebox thermisch nachbehandelt, um mögliche Lösemittelreste zu verdampfen und die Polymerketten des poly-TPDs zu vernetzen. Sowohl das Aufschleudern des PEDOT:PSS als auch das des poly-TPDs erfolgen unter Raumatmosphäre. Mit den Aufschleuderparametern aus der Tabelle A1.1 werden für das PEDOT:PSS Schichtdicken von ca. 53 nm und für das poly-TPD von ca. 40 nm erreicht.

**Tabelle A1.1:** Aufschleuderparameter für die Lochhilfsschichten.

Material	Beschleunigung	upm	Zeit [Beschleunigung + Haltedauer]
<b>PEDOT:PSS</b>	2000 upm/s	2000	1+60 s
<b>Poly-TPD</b>	500 upm/s	2000	4+60 s

## A1.3 Waschen der QD-Dispersionen

In dieser Arbeit wurden vier verschiedene QD-Dispersionen (CdSe/ZnS, CdSe/CdS, ZnCdSe/ZnS und CIS/ZnS) für die Herstellung der QD-LEDs verwendet. Da synthesebedingt in den Dispersionen meistens ein Überschuss an Liganden vorliegt, müssen die Dispersionen für die Verwendung in der Bauelementprozessierung aufbereitet werden. Da sich jede Dispersion aus anderen QDs und Liganden zusammensetzt, müssen die Dispersionen unterschiedlich nachbehandelt werden. Im Folgenden werden die verschiedenen Waschprozesse vorgestellt. Die Dispersionen mit den CdSe/CdS-QDs von Prof. H. V. Demir wurden vor der Anwendung in den QD-LEDs keinem weiteren Waschprozess unterzogen, da sie bereits in der Arbeitsgruppe von Prof. H. V. Demir nach der Synthese nachbehandelt wurden.

## A1.4 Präparation der CdSe/ZnS-QD-Dispersion

Die CdSe/ZnS-QDs, welche in Kapitel 5 als aktives Material verwendet werden, wurden von Dr. E. Mutlugün von der Abdullah Gül University zur Verfügung gestellt. Die QDs liegen in Hexan- bzw. Toluol-Dispersionen vor. Zur Stabilisierung der Dispersion wurden die QDs während der Synthese mit Trioktylphosphin- (TOP-) Liganden versehen. Die unbehandelte QD-Dispersion weist vor dem ersten Waschprozess eine Trübung auf, die durch einen Überschuss an Liganden zustande kommt. Vor dem ersten Waschdurchgang wurden die QDs für die Anwendung in den QD-LEDs mittels eines 0,45 µm Filters (*PTFE Minisart SRP 4* von *Sartorius Stedim Biotech GmbH*) gefiltert, um mögliche Agglomerate zu entfernen. Für eine QD-LED werden 50 µl der QD-Dispersion benötigt. Für das Waschen werden pro Bauelement 60 µl verwendet, um mögliche Verluste bei dem Prozess tolerieren zu können. Die benötigte Menge der QD-Dispersion wird in ein Zentrifugierröhrchen gegeben. Anschließend werden im Verhältnis 1:4 Methanol und Aceton als Fällungsmittel hinzugefügt (200 µl Methanol und 800 µl Aceton für 60 µl Dispersion). Zusätzlich werden 50 µl Butanol als Lösungsvermittler (Tensid) zu dem Gemisch gegeben, damit sich das Fällungsmittel (polar) besser mit der QD-Dispersion (unpolar) vermischt und ein Übergang der Liganden aus der Dispersion in das Lösungsmittelgemisch möglich wird. Das Gemisch wird nach der Zugabe der Lösungsmittel milchig-trüb und es bilden sich kleine Flocken. Das Gemisch wird für fünf Minuten bei 10 000 upm mit der Zentrifuge *mini Spin plus* der Firma *Eppendorf* zentrifugiert. Nach dieser Zeit setzen sich die QDs am Boden des Röhrchens ab. Der entstandene Überstand befindet sich über den QDs und besteht aus Liganden und dem Lösungsmittelgemisch. Der Überstand wird umgefüllt und vorerst aufgehoben. Das leere Röhrchen mit den QDs am Boden wird kopfüber unter Raumbedingungen zum Trocknen aufgestellt. Sobald die Lösemittelreste verdampft sind, werden die QDs wieder in Hexan dispergiert. Dazu wird dieselbe Menge an Hexan verwendet, wie zu Beginn an QD-Dispersion verwendet wurde. Durch leichtes Schütteln sollten sich die QDs wieder lösen. Ist dies nicht der Fall, kann der Rüttler *Vortex Genie 2* von *Scientific Industries* zur Hilfe herangezogen werden.

Der umgefüllte Überstand wird unter der UV-Lampe auf mögliche QD-Reste hin untersucht. Tritt unter UV-Beleuchtung eine intensive rote Emission auf, sollte der Überstand unter erneuter Zugabe eines Methanol : Aceton-Gemischs und weiteren 50 µl Butanol für weitere 5 bis 10 Minuten bei 10 000 upm zentrifugiert werden, um die restlichen QDs aus dem Gemisch zu gewinnen. Diese setzen sich am Boden des Zentrifugierröhrchens ab. Der Überstand kann jetzt weggeschüttet werden, da sich darin die überschüssigen Liganden befinden. Das Röhrchen mit den QDs am Boden wird wieder kopfüber unter Raumbedingungen getrocknet. Diese QDs müssen im Anschluss mit den zuvor gereinigten QDs in einem Röhrchen vermengt werden. Durch diesen Prozessschritt kann der Verlust an QDs minimiert werden. Der Waschprozess wird noch ein weiteres Mal wiederholt. Sobald die redispergierte QD-Dispersion keine Trübung mehr aufweist, kann der Waschprozess beendet werden. Zur Kontrolle kann zusätzlich ein Tropfen der Dispersion auf ein Substrat gegeben werden. Bleibt nach dem Trocknen eine transparente Schicht zurück, wird kein weiterer Waschprozess benötigt.

Für das Aufbringen der CdSe/ZnS-QDs werden 50 µl der Dispersion auf dem Substrat (welches mit PEDOT:PSS und poly-TPD beschichtet ist) verteilt und anschließend das Schleuderprogram (s. Tabelle A1.2) gestartet. Nach dem Aufschleudern werden die Schichten unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre für 10 Minuten bei 60 °C thermisch nachbehandelt. Die daraus resultierende Schicht ist ca. 15 nm dick. Die Schichtdicke wurde nach dem in Anhang A2.3 beschriebenen Verfahren bestimmt.

**Tabelle A1.2:** Aufschleuderparameter für sämtliche QD-Dispersionen.

Schritt	Beschleunigung	upm	Zeit [Beschleunigung + Haltedauer]
1	100 upm/s	100	1+5 s
2	2000 upm/s	2000	1+60 s

## A1.5 Präparation der ZnCdSe/ZnS-QDs-Dispersionen

Für die bi-chromatischen QD-LEDs wurden CIS/ZnS- und ZnCdSe/ZnS-QDs aufeinander aufgeschleudert bzw. miteinander vermischt. Die ZnCdSe/ZnS-QDs wurden über die Firma *PlasmaChem* kommerziell bezogen. Die QDs sind mit einer Konzentration von 25 mg/ml in Hexan dispergiert. Die Art der Liganden ist in diesem Fall unbekannt. Für den Waschprozess wurde jeweils die notwendige Menge an QDs gewaschen. Es sollte nicht mehr gewaschen werden als benötigt wird, da die QD-Dispersion nach dem Prozess aufgrund der wenigen Liganden in der Lösung nicht mehr langzeitstabil ist. Zu der Dispersion (90 µl) wird ein Tropfen Aceton gegeben, welches als Tensid dient und die Mischbarkeit der QD-Dispersion mit dem im Anschluss zugefügten Methanol erhöht. Es werden 1,1 ml Methanol als Fällungsmittel verwendet. Damit die QDs sich am Boden der Zentrifugierröhrchen absetzen und sich somit von dem Rest der Dispersion trennen, wird das Lösungsmittelgemisch für 5 Minuten bei 5000 upm mit der Zentrifuge *mini Spin plus* der Firma *Eppendorf* zentrifugiert. Der Überstand wird abgeschüttet und das Röhrchen wird kopfüber zum Trocknen der QDs aufgestellt. Wenn das restliche Lösungsmittel verdampft ist, werden die QDs wieder in der entsprechenden Menge Hexan dispergiert. Der Waschprozess wird insgesamt dreimal durchgeführt. Der Überstand sollte vor dem Wegschütten unter der UV-Lampe auf QD-Reste hin untersucht werden. Leuchtet der Überstand unter UV-Beleuchtung noch blau-grün, ist das ein Zeichen für einen darin enthaltenen Rest an QDs. In diesem Fall sollte der Überstand unter erneuter Zugabe von Methanol für 5-10 Minuten bei 8000 upm zentrifugiert werden. Nach diesem Schritt kann der Überstand entsorgt und die sich am Boden des Zentrifugenröhrchens befindenden QDs mit den zuvor gereinigten QDs vermengt werden.



## A1.6 Elektronentransportschicht

Die Elektronentransportschicht aus ZnO-Nanokristallen wird auf die QD-Schicht aufgebracht. Dabei befindet sich das ZnO je nach Dispersion in Ethanol (ZnO *Universität Duisburg-Essen*, UDE) oder Isopropanol (ZnO *Nanograde AG*, NA). Unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel werden die ZnO-Dispersionen vor Verwendung für 15 Minuten in ein Ultraschallbecken bei Stufe 9 gegeben, um mögliche Agglomerate aufzubrechen. Anschließend werden die Dispersionen mittels eines 0,45 µm Filters (Polypolylen, Durchmesser 25 mm von *Whatman*) gefiltert, um eventuelle größere Agglomerate zu entfernen. Die Dispersionen werden mit einem Aufschleuderprogramm aufgebracht, das aus drei Schritten besteht. Die Parameter sind in Tabelle A1.3 zusammengefasst.

**Tabelle A1.3:** Aufschleuderparameter für das Aufbringen der jeweiligen ZnO-Dispersionen.

Schritt	Beschleunigung	upm	Zeit [Beschleunigung + Haltedauer]
1	10 upm/s	100	10+5 s
2	500 upm/s	2000	4+60 s
3	-200 upm/s	0	10+0 s

Die Schichten aus dem ZnO-UDE werden nicht weiter nachbehandelt und können direkt mit den Aluminiumkontakten versehen werden. Das ZnO der *Nanograde AG* wird im Anschluss für 30 Minuten bei 120 °C unter einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre ausgeheizt, wie vom Hersteller empfohlen. Die resultierenden Schichten sind ca. 30 nm dick, unabhängig von dem gewählten ZnO. Die Schichtdicke wurde wie in Anhang A2.3 beschrieben bestimmt.

## A1.7 Deposition der Metallelektrode

Für die elektrische Kontaktierung der QD-LEDs ist noch eine Metallkathode notwendig. In dieser Arbeit wird Aluminium (Al) als Kathode verwendet, da es einen ohm-

schen Kontakt zum ZnO bildet.<sup>332,333</sup> Die Kontakte sind  $2 \times 3,5 \text{ mm}^2$  groß und werden mit der Aufdampfanlage *ECOvap* thermisch mittels Schattenmasken aufgebracht. Die Aufdampfkammer befindet sich in einer mit  $\text{N}_2$  gefüllten Glovebox, um eine Oxidation des Materials zu verhindern. Für eine gute Qualität der Kontakte sollte in der Aufdampfkammer so wenig Sauerstoff wie möglich vorhanden sein. Die Al-Kontakte werden erst aufgedampft, wenn der Druck in der Kammer einen Wert von  $1 \times 10^{-7} \text{ mbar}$  erreicht hat. Der mit Aluminium gefüllte Tiegel aus Wolfram wird durch Erhöhung der Leistung langsam erwärmt. Dabei wird die Leistung in % angegeben. Für den Aufdampfprozess wird die Leistung jede Minute um 2 % manuell erhöht. Sobald eine Aufdampftrate mittels des Schwingquarzes gemessen wird, werden die ersten 5-10 nm aufgedampft, wobei die Blende vor den Bauelementen noch geschlossen ist, um mögliche Verschmutzungen auf der Oberfläche des Al-Granulats zu verdampfen. Die Blende vor den QD-LEDs wird geöffnet, so bald die ersten 5-10 nm Al aufgedampft sind und eine stabile Rate von  $2,5 \text{ Å/s}$  erreicht wird. Sobald eine Schichtdicke von 200 nm erreicht wird, wird die Blende wieder geschlossen und die Leistung langsam heruntergeregelt. Zum Schutz der Bauelemente wird die Kammer noch mindestens 45 Minuten geschlossen gehalten, damit die Bauelemente abkühlen können.

Die Aluminiumkathode der graphenbasierten QD-LEDs wurde mittels der Aufdampfanlage *Univex 350* der Firma *Oerlikon Leybold* aufgebracht. Das Aluminium wird mit Hilfe eines Elektronenstrahls verdampft. Vor dem Aufdampfprozess sollte in der Aufdampfkammer ein Druck von ca.  $5 \times 10^{-6} \text{ mbar}$  herrschen, um eine gute Qualität der Aluminiumkathode zu gewährleisten. Für das Aufdampfen werden Ströme zwischen 300 und 340 mA bei einer konstanten Spannung von 8 kV benötigt. Die Aufdampftrate liegt durchschnittlich bei  $2,5 \text{ Å/s}$ . Die resultierenden Kontakte betragen ebenfalls  $2 \times 3,5 \text{ mm}^2$ . Da sich diese Anlage nicht in einer mit  $\text{N}_2$  gefüllten Glovebox befindet, verweilen die fertigen Bauelemente noch ca. 1 Stunde in der Anlage, um eine Oxidation der Kontakte zu vermeiden.

Die Graphenelektroden werden nach dem Transfer für die spätere Kontaktierung mit einem „Kontaktring“ (zwei hufeisenförmige Kontakte, die einander gegenüber liegen, aber nicht berühren, s. Abbildung 50 b)) aus Gold (Au), versehen. Durch das gewählte Design des Kontakts soll eine homogene Einprägung des Stroms möglich werden. Zur Realisierung dieser Kontakte werden zuerst 10 nm Titan (Ti) als Haftvermittler und im Anschluss 200 nm Gold thermisch durch eine Schattenmaske aufgedampft. Für die Ti/Au-Kontakte wird die Aufdampfanlage *Edwards Coating Systems E306A* verwendet.

Zum Prozessbeginn sollte in der Kammer ein Druck von ca.  $2 \times 10^{-6}$  mbar herrschen. Durch einen regelbaren Stromfluss werden die Schiffchen mit dem jeweiligen Material erhitzt. Für das Erreichen der Aufdampftrate von 1 Å/s für das Ti werden ca. 80 A und für die Aufdampftrate von 2-3 Å/s für das Au ca. 50 A benötigt, bei einer konstanten Spannung von 5 kV.

## A2 Charakterisierungsmethoden

Im Folgenden werden die verschiedenen Charakterisierungsmethoden erläutert, die in dieser Arbeit verwendet wurden.

### A2.1 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie- (TEM) sowie die STEM- (*engl.* scanning TEM, abtasten) Aufnahmen der verschiedenen QD und ZnO-NK wurden von Dr. M. Heidelmann des ICAN-Teams der Universität Duisburg-Essen durchgeführt. Dazu wurde das TEM JEM-2200FS der Firma JEOL mit einem Aberrationskorrektor für die Sonde verwendet. Für die Messungen wurden die jeweiligen Dispersionen sehr stark verdünnt (1:1000), auf ein 3,05 mm Kupfernetz mit Kohle-Loch-Film (*wholey carbon*) aufgetropft und trocknen gelassen. Die Beschleunigungsspannung beträgt 200 kV.

### A2.2 Photoelektronenspektroskopie an Luft

Zur Bestimmung der energetischen Lage der Valenzbänder wurde die Photoelektronenspektroskopie an Luft (*engl.* photo electron spectroscopy in air, PESA) durchgeführt. Mit dieser Methode können realitätsnahe Werte bestimmt werden, da auch die Bauelemente unter Raumbedingungen und an Luft prozessiert wurden. Für die Messungen, welche von Sebastian Meyer von der *Evonik Resource Efficiency GmbH* durchge-

führt wurden, wurde das Photoelectron Spectrometer *Surface Analyzer AC-2* der Firma *Riken Keiki* verwendet.

## A2.3 Konfokale Mikroskopie

Die Rauheitsmessung und Schichtdickenbestimmung der untersuchten Schichten wurden mit einem konfokalen Mikroskop *μsurf* der Firma *Nanofocus* durchgeführt. Für die Schichtdickenbestimmung wurde beim Aufschleudern der Dispersionen ein kleiner Bereich des Substrats mit einem Punkt aus Klebstoff (*fixogum*) freigehalten. Die Schichten wurden mit denselben Parametern, die auch für die Bauelemente verwendet werden (Aufschleuderparameter, Ausheizschritte, etc.), prozessiert. Nach dem Aufschleudern wurde der Klebstoffpunkt entfernt und anschließend eine Aluminiumschicht von ca. 20 nm thermisch aufgebracht. Die dünne Metallschicht ermöglicht die Schichtdickenbestimmung mittels konfokaler Mikroskopie, da so Interferenzeffekte unterdrückt werden. Durch den Klebstoffpunkt staut sich die Dispersion bei dem Schleuderprozess an und bildet eine Aufwölbung. Bei dem Vermessen der Schichtdicke muss darauf geachtet werden, dass das Messfeld so groß gewählt wird, dass über die Aufwölbung hinweggemessen werden kann, sodass sie keinen Einfluss auf die Schichtdickenbestimmung hat.

Für die Rauheitsmessungen werden keine Metallschichten aufgebracht, um die Schichtbeschaffenheit nicht zu verfälschen. Die mittlere Ebenheitsabweichung ( $S_a$ ) wird nach der ISO 25178 (Internationale Organisation für Normung, *engl.* International Organization for Standardization, ISO) bestimmt. Die ISO 25178 berücksichtigt die 3D-Oberflächenbeschaffenheit bei Messungen mit einer kontaktlosen Messmethode. In dieser ISO ist der flächenbezogene Rauheitswert  $S_a$  wie folgt definiert:

$$S_a = \frac{1}{A_o} \iint |z(x, y)| \, dx dy \quad (\text{A1})$$

Dabei ist  $A_o$  die betrachtete Oberfläche und  $z(x, y)$  die Höhe des Oberflächenprofils.

Für die Beleuchtung der Proben wurde eine grüne LED verwendet. Die Aufnahmen für die Schichtdickenbestimmung und die Rauheitsmessungen wurden mit den Objektiven

160S und 320XS mit je einem Arbeitsabstand von 1 mm (160S) bzw. 0,3 mm (320XS) durchgeführt. Die Auflösungen bei diesen Messungen liegen lateral bei 0,2  $\mu\text{m}$  (160S, beugungsbegrenzt) bzw. 0,3  $\mu\text{m}$  (320XS, begrenzt durch die Kamera des Systems). Die vertikale Auflösung liegt bei 1 nm (160S) bzw. 2 nm (320XS). Die Kantenlänge der aufgenommenen Bilder liegt bei Verwendung des 160S Objektivs bei 160  $\mu\text{m}$  und bei Verwendung des 320XS Objektivs bei 320  $\mu\text{m}$ .

Die jeweilige laterale Auflösung des Mikroskopbildes  $d_{\min}(3\text{dB})$  hängt bei diesem Messprinzip von der Wellenlänge  $\lambda$  und der numerischen Apertur (NA) des verwendeten Objektivs ab und berechnet sich wie folgt:

$$d_{\min}(3\text{dB}) = \frac{0,37\lambda}{NA} \quad (\text{A2})$$

Bei den Messungen an den Graphenelektroden trat eine Welligkeit auf, die durch die verwendete Optik zustande kommt und somit trotz der Referenzmessung an einem Ebenheitsnormal nicht vermieden werden kann. Aus diesem Grund wurde bei den Messungen der Rauheit ein Gauss-Filter mit einer Filterlänge von 25  $\mu\text{m}$  entfernt. So bleiben nur die Anteile der tatsächlichen Rauheit übrig.

## A2.4 Absorptionsmessungen

Für die Messungen der Absorption und Transmission wurde das UV-VIS Absorptionsspektrometer *UV-2550* der Firma *Shimadzu* verwendet. Die Genauigkeit bei einer Transmissions- bzw. Absorptionsmessung ist vom Hersteller mit 0,3 % angegeben. Für die Charakterisierung von Schichten wurde jeweils parallel ein Referenzsubstrat ohne QDs bzw. NK vermessen. Bei der Vermessung von Flüssigkeiten wurde jeweils parallel eine Quarz-Küvette mit demselben Lösungsmittel ohne QDs als Referenz mitgemessen. Die Messpunkte wurden in 0,5 nm-Schritten aufgenommen, wobei der Spalt 1 nm geöffnet war.

Für die Transmission der Graphenelektroden wurde der Spalt auf 5 nm geöffnet. Als Referenz wurde hier ein Glassubstrat ohne Graphen verwendet.

## A2.5 Photolumineszenz-Spektroskopie

Die Photolumineszenz- (PL-) Spektroskopie wurde an verschiedenen QD-Dispersionen und -Schichten (CIS/ZnS, CdSe/CdS, CdSe/ZnS und ZnCdSe/ZnS) an dem *FluoroLog®-3* von *HORIBA Jobin Yvon* durchgeführt. Die jeweiligen Schichten und Dispersionen wurden mit einem Laser mit einer Wellenlänge von  $375 \pm 7$  nm angeregt und die Emission in der RA- ( $90^\circ$  Winkel, *engl.* right angle, ) Position aufgenommen. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur und an Luft durchgeführt.

Die CdSe/ZnS-Schichten (s. Kapitel 5) wurden für die PL-Messungen mit einem Diodenlaser von *Picoquant* (*PDL 800-D*) mit einer Wellenlänge von 405 nm angeregt. Die Spektren wurden mit einer Kombination aus einem Spektrometer (*iHR320*) von *HORIBA Jobin Yvon* und einer mit Stickstoff gekühlten CCD-Kamera (ladungsgekoppeltes Bauteil, *engl.* charge-coupled device) von *HORIBA Jobin Yvon* detektiert. Diese PL-Messungen wurden ebenfalls bei Raumtemperatur und an Luft durchgeführt.

## A2.6 Zeitaufgelöste Photolumineszenz-Spektroskopie

Die zeitaufgelöste Photolumineszenzspektroskopie wurde mit dem *FluoroLog®-3* von *HORIBA Jobin Yvon* von bei Raumtemperatur und an Luft in Schichtgeometrie durchgeführt. Zur optischen Anregung der Schichten wurde ein Laser (*DeltaDiode-375L*) mit einer Wellenlänge von  $375 \pm 7$  nm verwendet. Die Emission wurde in der RA-Position detektiert. Für die Detektion der Emission wurde eine *FL-1059* Einzel-Photon-Counting-Modul verwendet. Für jede Messung bzw. jedes Messfenster wurde die jeweilige Geräteantwort zu Beginn aufgenommen, welche bei der Auswertung und Anpassung der Daten mit der Software *DAS6* berücksichtigt wird. Zur Anpassung der Intensität ( $I(t)$ ) wurde folgende Formel (A3) verwendet:

$$I(t) = A_i + B_i \cdot e^{-\frac{t}{\tau_1}} + C_i \cdot e^{-\frac{t}{\tau_2}} \quad (\text{A3})$$

Aus dieser Anpassung mit den Konstanten  $A_i$ ,  $B_i$  und  $C_i$  resultieren die Zeitkonstanten ( $\tau_1$  und  $\tau_2$ ). Hierbei steht  $t$  für die Zeit.

Die Zerfallskurven der CIS/ZnS-QDs können sowohl in der reinen als auch in der gemischten Kurve mit einer zweifachexponentiellen Funktion angepasst werden, was bereits aus der Literatur bekannt ist.<sup>67,70,334,335</sup>

## A2.7 Elektrolumineszenz-Spektroskopie

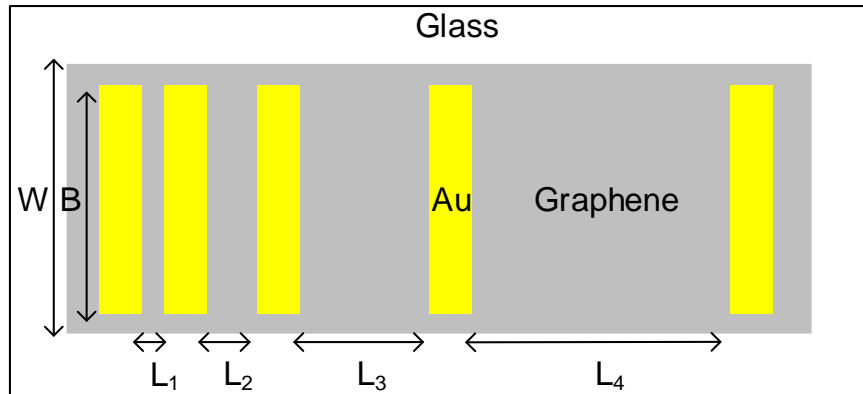
Alle Elektrolumineszenz- (EL-) Spektren wurden mit einem Spektroradiometer CS-2000A von *Konica Minolta* aufgenommen. Die Messungen wurden, wenn nichts Weiteres angegeben wurde, bei Raumtemperatur und an Luft aufgenommen. An die Bauelemente wurde mittels eines Probenhalters, der mit gefederten Goldkontakten ausgestattet ist, eine Spannung angelegt (s. Abbildung 18). Der durch das Bauelement fließende Strom wurde simultan gemessen. Als Spannungsquelle wurde ein *Keithley 2601* verwendet.

## A2.8 Opto-elektrische Charakterisierung

Alle Strom-Spannungs-Messungen wurden mit einem *Keithley 2601* durchgeführt. Dazu wurde ein Probenhalter verwendet. Die Messungen wurden mit Hilfe eines *LabVIEW*-Programms gesteuert. Es wurde schrittweise eine Spannung angelegt und der Strom detektiert. Dabei wurde die Spannung alle 1500 ms erhöht und der dazugehörige Strom dreimal hintereinander aufgenommen und gemittelt. Simultan wurde mit einer kalibrierten Si-Photodiode (*818-UV* von *Newport*) die Intensität detektiert, die zur Berechnung der Leuchtdichte und der EQE notwendig ist. Für die Messungen wurde ein Probenhalter verwendet, der mit gefederten Goldkontaktstiften ausgestattet ist. Alle Strom-Spannungsmessungen, mit Ausnahme der Messungen an den graphenbasierten QD-LEDs und der TLM-Messungen, wurden bei Raumtemperatur unter einer Stickstoffatmosphäre unter Ausschluss von Sauerstoff und Wasser in einem Glovebox-System der Firma *Mbraun* durchgeführt.

## A2.9 Bestimmung des Schichtwiderstands

Zur Bestimmung des Schichtwiderstands der transferierten Graphenelektroden wurde die Transferlängenmethode (TLM) verwendet. Für diese Methode werden fünf Kontakte aus Titan/Gold auf einen Streifen Graphen mit einer Breite  $W$  thermisch aufgebracht (s. Abbildung A1). Die Ti/Au-Kontakte werden mit den Abständen  $L_1 = 0,4$ ,  $L_2 = 0,9$ ,  $L_3 = 1,4$  und  $L_4 = 1,9$  mm auf das Graphen aufgebracht. Dabei muss darauf geachtet werden, dass die Breite des Graphens ( $W$ ) nicht deutlich größer ist als die Breite  $B$  der Ti/Au-Kontakte, damit der Schichtwiderstand nicht unterschätzt wird. Dies kann passieren, wenn das Verhältnis  $W/B \gg 1$  ist und der Strom auch ober- und unterhalb der Kontakte fließt.



**Abbildung A1:** Schematische Darstellung der TLM-Struktur auf Graphen.

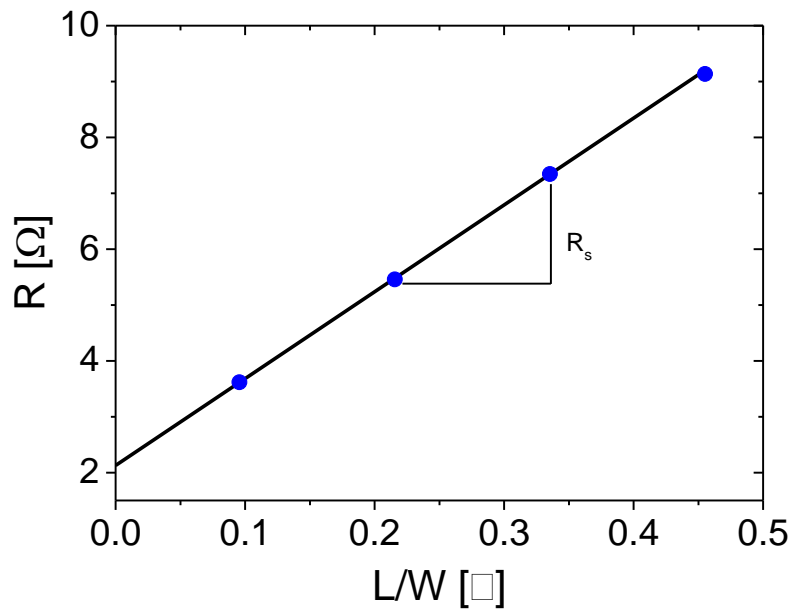
Der gemessene Widerstand zwischen zwei Kontakten  $R$  ist proportional zu dem Schichtwiderstand  $R_s$  kann mit folgender Formel A4 beschrieben werden:

$$R = R_s \cdot \frac{L}{B} + 2 \cdot R_e \quad (\text{A4})$$

Die Formel A4 gilt für Werte des Widerstands in Ohm. Dabei ist  $B$  die Breite der Ti/Au-Kontakte und  $L$  der Abstand zwischen zwei Kontakten.  $R_e$  beschreibt den Kontaktwiderstand pro Kontakt. In dieser Formel A4 sind jedoch zwei unbekannte Parameter ( $R_s$  und  $R_e$ ) wodurch die direkte Bestimmung des Kontaktwiderstandes nicht möglich ist. Mittels der Transferlängenmethode kann dieses Problem umgangen werden. Indem die gemessenen Widerstände zwischen den Kontakten gemessen und über dem Verhältnis



aus  $L/B$  aufgetragen werden, entstehen mehrere Messpunkte, durch die eine Gerade gezogen werden kann. Wenn die Messpunkte von der Geraden abweichen, ist dies ein Hinweis auf eine inhomogene Leitfähigkeit in der Graphenschicht. Die Steigung der Geraden entspricht dem Schichtwiderstand  $R_s$ . In der Abbildung A2 ist eine beispielhafte Auftragung der gemessenen Widerstände über  $L/W$  für eine TLM-Auswertung.



**Abbildung A2:** Beispiel für eine Auftragung einer TLM-Auswertung.

## A2.10 Berechnung der Leuchtdichte

Die Leuchtdichte  $L_v$  der QD-LEDs wird aus dem Photostrom ermittelt, der simultan bei den IU-Messungen mit einer kalibrierten Si-Photodiode der Firma *Newport* detektiert wird. Die Leuchtdichte ist eine lichttechnische Größe, die sich auf die Empfindlichkeit des menschlichen Auges bezieht. Für die Berechnung wird davon ausgegangen, dass die QD-LED eine Punktquelle ist.  $L_v$  lässt sich mit Formel A5 beschreiben:

$$L_v = \frac{L_e \cdot K}{A} \quad (\text{A5})$$

Die Formel A5 gilt für Werte der Leuchtdichte in Candela. Dabei ist  $A$  die aktive Fläche des Bauelements (7 mm<sup>2</sup>) und  $K$  [lm/W] die Lichtausbeute für eine bestimmte Wellen-

länge, die sich aus dem EL-Spektrum ( $EL$ ) des Bauelements und der Lichtausbeute in Abhängigkeit der Wellenlänge  $K(\lambda)$  ergibt:

$$K = \frac{\int [El(\lambda) \cdot K(\lambda)] d\lambda}{\int El(\lambda) d\lambda} \quad (\text{A6})$$

$L_e$  [W/sr] ist die Strahlungsintensität, die sich wie folgt aus der Formel (A7) zusammensetzt:

$$L_e = \frac{I_p}{\pi \cdot g \cdot R^*} \quad (\text{A7})$$

Dabei ist  $I_p$  der Photostrom [A] und  $R^*$  [A/W] die Empfindlichkeit der Photodiode bei gegebener Wellenlänge. Der Geometriefaktor  $g$ :

$$g = \frac{r_p^2}{a_p^2} \quad (\text{A8})$$

setzt sich aus dem Radius der Si-Photodiode  $r_p$  (5,6 mm) und dem Abstand der Probe zur Si-Photodiode  $a_p$  (12,5 mm) zusammen.

## A2.11 Externe Quanteneffizienz

Die externe Quanteneffizienz (*engl.* external quantum efficiency, EQE) gibt Auskunft, wie effizient die in die QD-LEDs injizierten Ladungsträger (Elektronen und Löcher) in Photonen umgewandelt werden. Die EQE ist definiert als das Verhältnis der emittierten Photonen pro Sekunde zu injizierten Elektronen, die pro Sekunde die QD-LEDs passieren.

Die EQE wird aus der Leuchtdichte  $L_v$  berechnet, die wiederum wie im Abschnitt zuvor beschrieben aus dem Photostrom der QD-LEDs bestimmt wird. Die EQE berechnet sich nach Formel (A9) wie folgt:

$$EQE [\%] = \frac{\pi \cdot q \cdot L_v \cdot A \cdot \beta}{I \cdot \alpha} \cdot 100 \quad (\text{A9})$$

Dabei ist  $q$  die Elementarladung,  $A$  die aktive Fläche (7 mm<sup>2</sup>),  $I$  der Strom, der durch das Bauelement fließt und  $\alpha$  und  $\beta$  sind Konstanten.  $\alpha$  kann mit der Formel (A10) bestimmt werden:

$$\alpha = \int \frac{EL(\lambda) \cdot \lambda}{683 \cdot h \cdot c} d\lambda \quad (\text{A10})$$

Das Integral setzt sich aus dem EL-Spektrum ( $EL(\lambda)$ ) des jeweiligen Bauelements, dem Planck'schen Wirkungsquantum  $h$ , der Lichtgeschwindigkeit  $c$  und der Wellenlänge  $\lambda$  zusammen. In dieser Arbeit wurden die Spektren zwischen 380 und 780 nm aufgenommen.

Die Konstante  $\beta$  (Formel (A11)) beschreibt das Integral von 380-780 nm über das EL-Spektrum ( $EL(\lambda)$ ) und die Empfindlichkeitskurve des menschlichen Auges ( $S(\lambda)$ ):

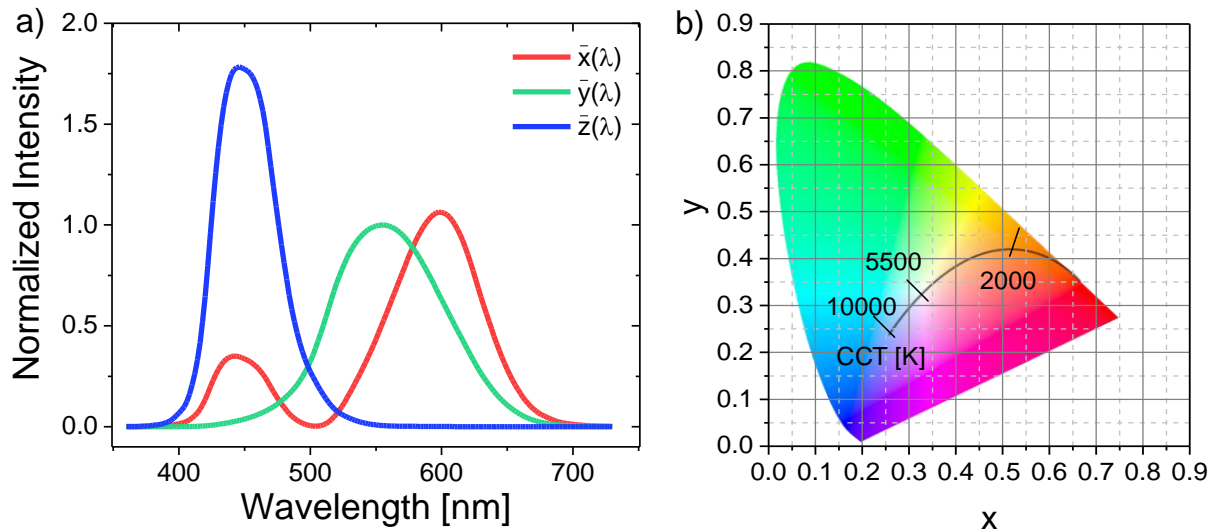
$$\beta = \int EL(\lambda) \cdot S(\lambda) d\lambda \quad (\text{A11})$$

## A2.12 CIE Charakterisierung

Die Farbe des EL-Spektrums als Funktion der Wellenlänge ( $EL(\lambda)$ ) kann in die Farbkordinaten  $x$  und  $y$  in dem zweidimensionalen Farbraum umgewandelt werden. Der Farbraum wurde durch die Commission Internationale de l'Eclairage 1931 (CIE) definiert und wird verwendet, um ein Verhältnis zwischen der Farbwahrnehmung des menschlichen Auges und den physikalischen Ursachen des Farbreizes zu erhalten. Für die Umwandlung müssen die Grundwerte  $X$ ,  $Y$  und  $Z$  des Tristimulus bestimmt werden, welche die Emissionsfarben beschreiben, die bei einer optischen Anregung der drei verschiedenen Rezeptoren des menschlichen Auges wahrgenommen werden. Dazu werden die drei CIE-Normspektralfunktionen ( $\bar{x}$ ,  $\bar{y}$  und  $\bar{z}$ ) benötigt:

$$\begin{aligned} X &= \int EL(\lambda) \cdot \bar{x}(\lambda) d\lambda \\ Y &= \int EL(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) d\lambda \\ Z &= \int EL(\lambda) \cdot \bar{z}(\lambda) d\lambda \end{aligned} \quad (\text{A12})$$

Die drei Kurven in Abbildung A3 a) zeigen die CIE-Normspektralfunktionen, welche die Empfindlichkeit der drei menschlichen Rezeptoren darstellen.



**Abbildung A3:** a) Empfindlichkeitskurven der drei menschlichen Rezeptoren nach den CIE-Normspektralfunktionen und b) CIE 1931 Farbraum mit der Kurve des schwarzen Strahlers.

Um die drei Grundwerte des Tristimulus in den zweidimensionalen Farbraum zu transformieren, wird die Summe der Koordinaten auf 1 normiert. Die x- und y- Koordinaten für den CIE Farbraum, welcher in Abbildung A3 b) zu sehen ist, lassen sich mit den folgenden Formeln (A13) und (A14) berechnen:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (\text{A13})$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (\text{A14})$$

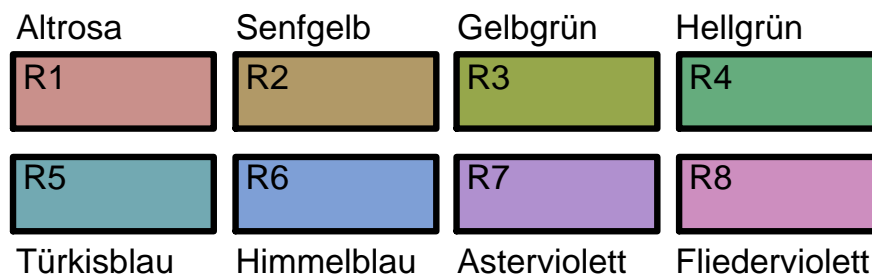
Der Rand des Farbraumes stellt die reinen monochromatischen Farben dar, die vom menschlichen Auge wahrgenommen werden können. Die Farben, die sich innerhalb des Raums befinden, können mit den jeweiligen x- und y-Koordinaten definiert werden. In der Mitte des Farbraums mit den Werten  $x = 0,33$  und  $y = 0,33$  liegt der Weißpunkt, welcher sich auf der Kurve des „schwarzen Strahlers“ befindet. Entlang dieser Kurve ändert sich die Farbtemperatur (*engl.* corresponding color temperature, CCT), welche in Kelvin (K) angegeben wird. Der Weißpunkt ( $x = 0,33$ ;  $y = 0,33$ ) hat eine Farbtemperatur zwischen 5000 K und 5500 K. Eine geringere Farbtemperatur bedeutet, dass sich die Emission in den roten Bereich verschiebt und „wärmer“ wird. Dementspre-

chend steigt die Farbtemperatur an, wenn sich der blaue Anteil erhöht und die Emission „kälter“ wird. Es wird zwischen „warm-weiß“ (z.B. Kerze 1900 K), Tageslichtweiß (z.B. Morgen- / Mittagssonne 5000 / 5800 K) und „kalt-weiß“ (z.B. blauer Himmel 9000-12000 K) unterschieden. Lichtquellen mit einem hohen CRI, die Farbkoordinaten in der Nähe des Weißpunkts aufweisen, emittieren weißes Licht, welches natürlichen Emissionsquellen wie zum Beispiel der Sonne entspricht.

Eine weitere Kenngröße zum Klassifizieren von Lichtquellen ist der Farbwiedergabeindex  $R_a$  (engl. color rendering index, CRI). Dieser gibt an, wie sehr die Emission der Lichtquelle dem Emissionsspektrum des „schwarzen Strahlers“ bei derselben Farbtemperatur gleicht. Entlang der Kurve des „schwarzen Strahlers“ ist somit der CRI des Spektrums des „schwarzen Strahlers“ per Definition 100. Der CRI setzt sich aus 8 Testfarben (R1-R8) nach der DIN 616914 (Deutsches Institut für Normung, DIN) zusammen:

$$R_a = \frac{R1 + R2 + R3 + R4 + R5 + R6 + R7 + R8}{8} \quad (\text{A15})$$

Die Farben R1 bis R8, welche zur Berechnung des CRI nach DIN 616914 herangezogen werden, sind in der Abbildung A4 zu sehen.

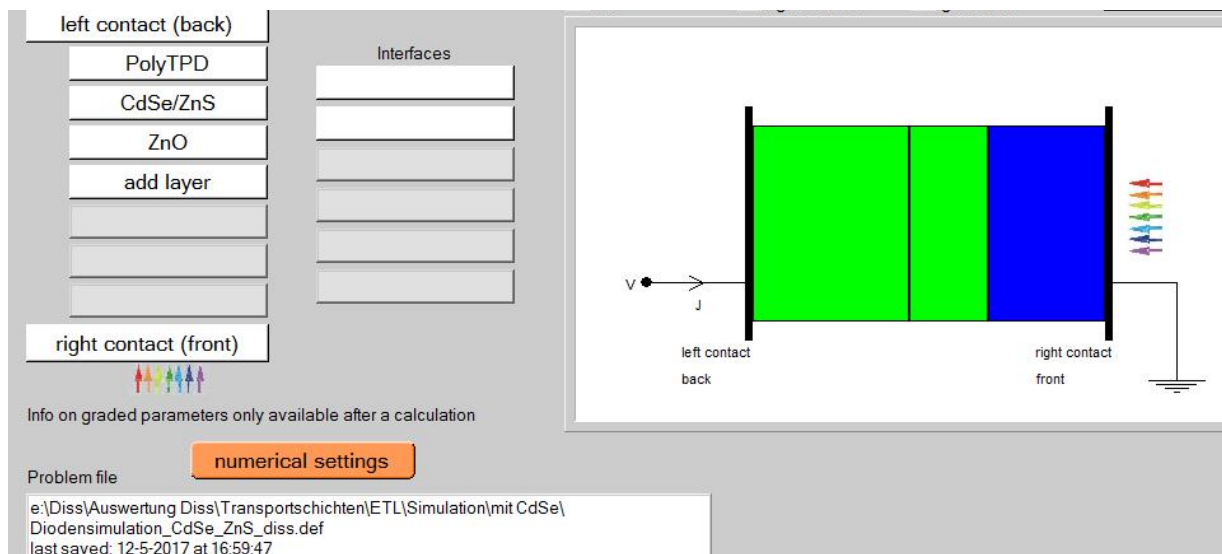


**Abbildung A4:** Farbdefinition der Farben zur Berechnung des CRI nach DIN 616914.

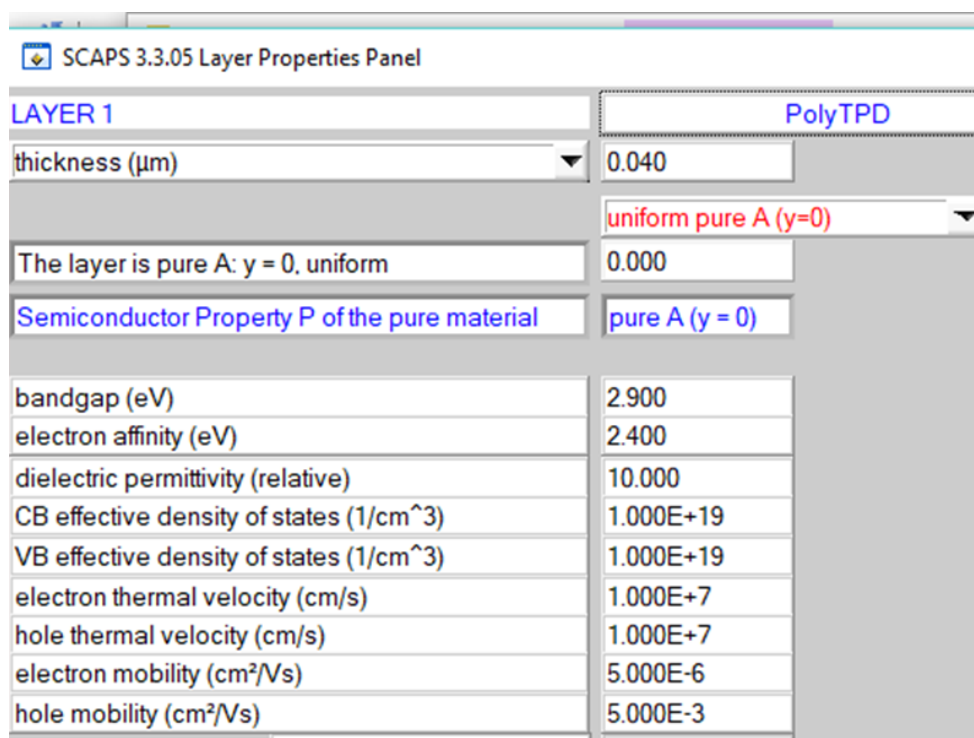
Die CRI- und CCT-Werte der Bauelemente wurden aus den mit dem Spektroradiometer detektierten EL-Spektren mittels der *ColorCalculator* Software 6.35 berechnet.

# A3 Simulation

Für die Simulation der IU-Kennlinien und der Intensität der QD-LEDs mit verschiedenen Hilfsschichten wurde das Programm *scaps* 3.3.05 verwendet. Die Reihenfolge der Schichten wird über das *Solar Cell Definition Panel* eingestellt. Die Benutzeroberfläche dieses Fensters ist in Abbildung A5 zu sehen.



**Abbildung A5:** Solar Cell Definition Panel, über das die Reihenfolge der Schichten eingestellt wird. Durch das Klicken auf das Feld „add layer“ kann eine neue Schicht hinzugefügt werden. Es öffnet sich ein neues Fenster „Layer Properties“, in dem die Eigenschaften der Schicht definiert werden. In Abbildung A6 ist beispielhaft dargestellt, welche Parameter für die Schichten eingestellt werden können.



**Abbildung A6:** (Teil 1) Layer Properties Panel zum Einstellen der Eigenschaften jeder einzelnen Schicht, beispielhaft für poly-TPD.

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Simulationen wurden folgende Parameter (s. Tabelle A3.1) für jede Schicht konstant gehalten:

**Tabelle A3.1:** Parameter, die bei der Simulation für alle Schichten konstant gehalten wurden, mit den dazugehörigen Werten.

Konstante Parameter	Wert
Dielektrische Primitivität (relativ)	10
Effektive Zustandsdichte im CB bzw. VB [1/cm <sup>3</sup> ]	1x10 <sup>19</sup>
Thermische Geschwindigkeit für e <sup>-</sup> bzw. h <sup>+</sup> [cm/s]	1x10 <sup>7</sup>

Weiterhin kann die Rekombinationsrate eingestellt werden und ob Defekte in der jeweiligen Schicht vorliegen. Die Rekombinationsrate wurde nur für die QD-Schicht von 0 auf 1x10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup>/s verändert. Zusätzliche Defekte wurden in keiner Schicht eingeführt.

In der Tabelle A3.2 sind die Parameter aufgeführt, die für die Elektroden angenommen wurden. Da es sich bei PEDOT:PSS mit 10-1400 Ω cm um ein sehr leitfähiges Polymer handelt<sup>263,264</sup>, wird keine zusätzliche Schicht eingeführt, sondern die ITO-Elektrode ver-

ändert. Dabei wird die Austrittsarbeit vom ITO auf den Wert des HOMOs des PEDOT:PSS gesetzt, welcher mittels PESA-Messungen bestimmt wurde.

**Tabelle A3.2:** Parameter, die für die Elektroden angenommen wurden.

Parameter	ITO	ITO/PEDOT	Al
Austrittsarbeit [eV]	4,7	5,1	4,1
Ladungsträgerbarriere relativ zum Fermi-niveau [eV]	0,1	0,29	0,71
Ladungsträgerbarriere relativ zum VB/LB [eV]	1,1	0,7	0,27

In der folgenden Tabelle A3.3 sind die für die jeweiligen Schichten ausgewählten Parameter gegeben. Das sind die Werte, die standardmäßig verwendet wurden. Die jeweiligen Schichtdicken entsprechen den gemessenen Schichtdicken aus den Bauelementen. Die Elektronenaffinitäten der poly-TPD- und ZnO-Schicht wurden von den Herstellern angegeben, die der CdSe/ZnS- und CIS/ZnS-QDs wurden mittels PESA-Messungen bestimmt.

**Tabelle A3.3:** Parameter für die poly-TPD-, die CdSe/ZnS- bzw. CIS/ZnS-QD- und die ZnO-Schicht.

Parameter	Poly-TPD	CdSe/ZnS	CIS/ZnS	ZnO-UDE	ZnO-NA
Schichtdicke [nm]	40	20	20	30	30
Bandlücke [eV]	2,9	1,97	2,2	3,4	3,4
Elektronenaffinität [eV]	2,4	3,83	3,4	3,4	4,3
Beweglichkeit $e^-$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	$5 \times 10^{-6}$	$5 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-4}$
Beweglichkeit $h^+$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	$5 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-4}$
Donator- bzw. Akzeptordichte [ $1/\text{cm}^3$ ]	0	0	0	$1 \times 10^{18}$	$1 \times 10^{18}$

Für die Simulationen wurden eine Arbeitstemperatur von 300 K und keine weiteren externen Widerstände (Serienwiderstand, Parallelwiderstand) angenommen. Die Kenn-



linien wurden zwischen 0 und 1,24 V simuliert, da bis zu dieser Spannung keine programmbedingten Konvergenzfehler auftreten und somit sichergestellt werden kann, dass alle QD-LEDs im gleichen Spannungsbereich simuliert werden können. Wenn alle Parameter eingestellt sind, kann die Simulation über die Schaltfläche „Calculate: single shot“ gestartet werden (s. Abbildung A7). Die durchgestrichenen Parameter werden für die Simulation der Strom-Spannungskennlinien nicht benötigt. Es muss jedoch darauf geachtet werden, dass das Feld I-V (rot umrahmt) ausgewählt ist.

Abbildung A7: Benutzeroberfläche zum Starten der Simulation.

Das Programm basiert auf folgenden eindimensionalen Halbleitergleichungen (Volumenmaterial)<sup>336</sup>:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon *}, \quad (\text{A16})$$

mit  $\rho$  der Raumladungsdichte und  $\varphi$  dem elektrischen Potential,

$$\frac{1}{q} \frac{dJ_n}{dx} - R_\lambda + G = \frac{dn}{dt} \quad (\text{A17})$$

$$-\frac{1}{q} \frac{dJ_p}{dx} - R_\lambda + G = \frac{dp}{dt} \quad (\text{A18})$$

Mit  $n$  der Elektronen- und  $p$  der Lochdichte,  $G$  der Generationsrate von Ladungsträgerpaaren,  $R_\lambda$  der Rekombinationsrate und  $J_{n,p}$  der Stromdichte für Elektronen (n) bzw. Löchern (p).  $q$  ist die Elementarladung,  $t$  die Zeit und  $\epsilon^*$  die absolute Permittivität, bestehend aus dem Produkt der relativen Permittivität  $\epsilon_r$  und der elektrischen Feldkonstante  $\epsilon_0$ . Die Generationsrate  $G$  für den unbeleuchteten Fall für LEDs, wie er für die Simulation der QD-LEDs angenommen wird, ist gleich 0. Im stationären Zustand sind  $\frac{dn}{dt}$  und  $\frac{dp}{dt}$  ebenfalls gleich 0. Daraus ergibt sich für die Elektronen:

$$-\frac{1}{q} \frac{dJ_n(x)}{dx} = -D_n \frac{d^2n(x)}{dx^2} - F^* \mu_n \frac{dn(x)}{dx} = G(x) - R_\lambda(x, n, p) \quad (\text{A19})$$

und für die Löcher

$$\frac{1}{q} \frac{dJ_p(x)}{dx} = -D_p \frac{d^2p(x)}{dx^2} + F^* \mu_p \frac{dp(x)}{dx} = G(x) - R_\lambda(x, n, p) \quad (\text{A20})$$

Dabei wird die Stromdichte in einen Diffusionsterm mit der Diffusionskonstante  $D_{n,p} = \frac{kT}{q} \mu_{n,p}$  und einen Driftterm mit dem elektrischen Feld  $F^*$  aufgeteilt. Die Beweglichkeit der Elektronen und Löcher ist dabei durch  $\mu_{n,p}$  gegeben.

Die verschiedenen Differentialgleichungen werden mittels *scaps* 3.3.05 numerisch für den stationären Zustand berechnet. Dabei wird die Struktur erst in diskrete Zustände (Maschen) aufgeteilt und an einem stationären Arbeitspunkt linear modelliert. Somit ist die Berechnung auch für nichtlineare Systeme möglich. Genauere Informationen können dem Handbuch<sup>337</sup> und verschiedenen Veröffentlichungen zu dem Programm von der Gruppe um Burgelman et al. entnommen werden.<sup>338-341</sup>

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich in den letzten Jahren unterstützt und mich auf meinem Weg durch die Wissenschaft begleitet haben.

Ich möchte mich bei Herrn Prof. Dr. Gerd Bacher für die Unterstützung und die vielen Diskussionen herzlich bedanken. Besonders möchte ich mich bei ihm für sein „Triezen“ bedanken, durch das ich am Ende immer noch ein bisschen mehr herausholen konnte.

Bei Frau Dr. Ekaterina Nannen möchte ich mich besonders für das Vertrauen in mich bedanken, ohne das ich diese Promotion gar nicht erst begonnen hätte. Ihre vielen, teilweise auch sehr verrückten Ideen und die Diskussionen haben in einem großen Maß zu den Ergebnissen dieser Arbeit beigetragen. Auch ihr Talent, mich immer zu beruhigen, wenn ich an den Schwierigkeiten der Arbeit verzweifeln wollte, hat mir geholfen diese Dissertation zu Ende zu bringen. Vielen Dank für die wunderbare und unvergessliche Zeit in der AG Nannen.

Herrn Prof. Dr. Schmechel danke ich für die Bereitschaft, das Zweitgutachten für diese Arbeit zu übernehmen.

Außerdem geht großer Dank an Herrn Prof. Dr. Hilmi Volkan Demir von der Bilkent Universität in Ankara (Türkei) für die hervorragende Kooperation und die Diskussionen. In seiner Gruppe möchte ich mich bei Herrn Yusuf Kelestemur für die Bereitstellung der CdSe/CdS-QDs herzlich bedanken.

Auch bei Herrn Dr. Evren Mutlugün von der Abdullah Gül University in Kayseri (Türkei) möchte ich mich herzlich für die Zusammenarbeit und die Herstellung der CdSe/ZnS-QDs bedanken.

Ebenfalls bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Matthias Epple für die erfolgreiche Kooperation. Insbesondere möchte ich mich bei Sabrina Daumann für die Synthese der vielen ZnO-NK bedanken.

## Danksagung

---

Des Weiteren möchte ich mich bei Herrn Dr. Ho Seong Jang vom Korea Institute of Science and Technology in Seoul (Südkorea) für die gute Kooperation und die Gastfreundschaft während meines Forschungsaufenthalts in seiner Gruppe bedanken. Innerhalb seiner Gruppe möchte ich mich besonders bei A-Ra Hong für die Herstellung unzähliger CIS/ZnS-QDs und die Einführung in die Welt der Synthese während meines Gastaufenthalts bedanken.

Herrn Prof. Dr. Thomas Kircharzt bedanke ich mich herzlich für die Unterstützung und Hilfe bei den Simulationen der Bauelemente.

Herrn Udo Rau danke ich für die Unterstützung bei dem Aufbau des neuen Labors im NETZ und die Hilfe bei sicherheitsrelevanten Fragen. Außerdem danke ich Herrn Horst Watzel, der uns ebenfalls beim Aufbau des Labors helfend zur Seite stand. Nicole Strake danke ich für die vielen Tipps und Ratschläge bei chemischen Fragen.

Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Dr. Sebastian Meyer von der Evonik Industries AG für die Hilfe bei den PESA-Messungen und bei Herrn Dr. Markus Heidelmann vom ICAN-Team der Uni DUE für die Erstellung der TEM-Aufnahmen bedanken.

Ebenfalls möchte ich mich bei Julia Frohleiks für die tolle Zusammenarbeit bedanken. Mit ihr hatte ich immer viel Spaß im Labor und im Büro, dass wir uns teilen durften. Danke auch für die anregenden Diskussionen und die Hilfe bei verschiedenen Messungen, durch die einige wissenschaftliche Fragestellungen geklärt werden konnten.

Franziska Muckel danke ich für die vielen hilfreichen Ratschläge, besonders bei den eher etwas theoretischeren Fragen und die Hilfe bei der Korrektur dieser Arbeit.

Rachel Fainblat Pádúa danke ich für die Unterstützung bei wissenschaftlichen Fragen und für ein unvergessliches Wochenende im Stundenhotel im Süden von Korea. ;)

Bei Dr. Ulrich Hagemann bedanke ich mich für UPS-Messungen und die immer willkommene Ablenkung im Büro.

Ganz besonders möchte ich mich bei meinen super fleißigen Studenten bedanken, die ich im Laufe der Promotion betreuen durfte. Simon Sanders danke ich für die Einführung in die Welt des Graphens. Hendrik Terlinden und Dennis Jansen danke ich für die Optimierung der graphenbasierten Elektroden für die QD-LEDs. Bei Dana Lübke möchte ich mich für die Präparation der CIS/ZnS-QD-Dispersion bedanken und dass

sie mich zum Ende bei der Präparation der QD-LEDs unterstützt hat. Laura Kühnel gilt mein Dank für die Gegenüberstellung der zwei QD-Arten, CIS/ZnS und CdSe/ZnS, in Kombination mit verschiedenen ZnO-NK. Bei Sandra Gellner bedanke ich mich herzlich für ihr gutes Karma, welches mir oft geholfen hat. Bei Dominik Hoedemakers, Eric Langer und Kai Enkisch bedanke ich mich für die vielen lustigen Stunden im Labor und die guten Ratschläge und Tipps für den Alltag.

Ich danke meiner Familie, die mir in der ganzen Zeit immer unterstützend zur Seite stand.

Außerdem bedanke ich mich bei meinem Mann, Koni Wepfer, für die Rechtschreibkorrektur und die Unterstützung bei der Formatierung, sowie das unendlich große Verständnis und die immer wieder notwendige Geduld mit mir in der ganzen Zeit.

Abschließend möchte ich mich sehr herzlich bei allen übrigen Mitarbeitern des Lehrstuhls für die unvergessliche Zeit in der WET bedanken.